



**Ana Patrícia
da Silva Fernandes**

**Emissão de $PM_{2,5}$ e gases em sistemas domésticos
de queima de biomassa**



**Ana Patrícia
da Silva Fernandes**

**Emissão de $PM_{2,5}$ e gases em sistemas domésticos
de queima de biomassa**

Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Engenharia do Ambiente, realizada sob a orientação científica da Doutora Célia dos Anjos Alves, Investigadora Auxiliar do Centro de Estudos do Ambiente e do Mar da Universidade de Aveiro e do Doutor Luís António da Cruz Tarelho, Professor Auxiliar do Departamento de Ambiente e Ordenamento da Universidade de Aveiro

Dedico este trabalho aos meus pais, irmão, amigos e ao Renato pelo incansável apoio.

o júri

presidente

Professora Doutora Ana Isabel Couto Neto da Silva Miranda
Professora Associada do Departamento de Ambiente e Ordenamento da
Universidade de Aveiro

vogais

Doutora Célia dos Anjos Alves
Investigadora Auxiliar do Centro de Estudos do Ambiente e do Mar da
Universidade de Aveiro
(Orientadora)

Professor Doutor Luís António da Cruz Tarelho
Professor Auxiliar do Departamento de Ambiente e Ordenamento da
Universidade de Aveiro
(Co-orientador)

Doutora Susana Marta Almeida
Investigadora Auxiliar Contratada da Unidade de Reactores e Segurança Nuclear
do Instituto Tecnológico e Nuclear.

agradecimentos

Agradeço à Doutora Célia Alves, pela disponibilidade e ajuda demonstradas neste trabalho. Ao Professor Doutor Luís Tarelho, pela disponibilidade, dedicação, ensinamento e auxílio prestado durante toda a duração do presente trabalho.

Agradeço também à Doutora Teresa Nunes e ao Doutor Arlindo Matos pela colaboração prestada na execução experimental.

Quero também fazer notar um agradecimento particular à Cátia Gonçalves, bem como à Fátima Mirante por todo o auxílio prestado.

Não podia, de modo algum, deixar de agradecer também à minha família, pais e irmão, pelo arrimo que desde sempre me vêm prestando, não deixando nunca de me apoiar nas minhas decisões. Quero também agradecer ao Renato o apoio, a dedicação e compreensão que nunca faltaram.

Um agradecimento muito especial à Elza, ao Bruno e à Telma pela amizade e companheirismo dispensados nos últimos anos, não esquecendo todos os novos colegas que me ajudaram na inserção na Universidade de Aveiro.

Esta investigação foi realizada no âmbito do projecto “Contribution of biomass combustion to air pollutant emissions” (BIOEMI), PTDC/AMB/65706/2006.

palavras-chave

Biomassa, Combustão, Factor de Emissão, Fogão, Lareira, PM_{2,5}, Gases

resumo

Realizou-se uma série de testes para determinar a composição gasosa e a constituição química das emissões de PM_{2,5} resultantes da combustão doméstica em lareira e fogão. Queimaram-se 7 espécies lenhosas representativas da floresta Portuguesa (*Pinus pinaster*, *Eucalyptus globulus*, *Quercus suber*, *Acácia longifolia*, *Quercus faginea*, *Olea europea*, *Quercus ilex rotundifolia*) e briquetes de resíduos de biomassa.

A amostragem de gases foi realizada junto à exaustão da chaminé do fogão e da lareira. A colheita de partículas (PM_{2,5}) realizou-se no túnel de diluição acoplado à chaminé com o objectivo de arrefecer, diluir e promover a formação de novas partículas por condensação, tal como sucede na atmosfera após descarga de um efluente gasoso. Durante os ciclos de amostragem foram adquiridos valores de concentração de O₂, CO₂ e CO, bem como a temperatura na câmara de combustão e na exaustão, de modo a caracterizar as condições de operação de ambos os sistemas de combustão doméstica. No fogão foi monitorizada a evolução do peso da biomassa e o caudal de ar entrada. A análise da composição dos gases de combustão foi realizada com o intuito de estimar a contribuição da combustão doméstica de biomassa para os aerossóis atmosféricos e para a sua constituição carbonácea (carbono orgânico (OC), e carbono elementar, (EC)).

Na determinação dos factores de emissão observou-se, na generalidade, uma contribuição superior por parte das lareiras comparativamente com o fogão. Os factores de emissão obtidos oscilaram entre 43 – 149 g_{CO} kg⁻¹, 326 – 2699 g_{CO2} kg⁻¹, 3 – 25 g_{PM2,5} kg⁻¹, 0,055 – 1,167 g_{OC} kg⁻¹ e 0,729 – 10,056 g_{EC}·kg⁻¹ de biomassa queimada em base seca. Não foram registadas variações muito significativas entre os factores de emissão das diversas espécies lenhosas queimadas.

keywords

Biomass, Combustion, Emission Factor, Stove, Fireplace, PM_{2,5}, Gases.

abstract

A set of tests was conducted to determine the gas and chemical composition of PM_{2,5} emissions emitted from the combustion in a fireplace and a stove. Eight types of biomass were burned in the laboratory: seven species of wood grown in Portugal (*Pinus pinaster*, *Eucalyptus globulus*, *Quercus suber*, *Acacia longifolia*, *Quercus faginea*, *Olea europea*, *Quercus ilex rotundifolia*), and briquettes of biomass residues.

The gas sampling was carried out in the exhaust ducts of both combustion systems. The collection of particles (PM_{2,5}) was conducted in the dilution tunnel that was directly coupled to the chimney. Dilution sampling was used to characterize fine particle emissions from the combustion sources because it simulates the rapid cooling and dilution that occurs as exhaust mixes with the atmosphere. During each sampling cycle, the concentrations of O₂, CO₂ and CO, as well as the values of temperature from the combustion and exhaust were automatically monitored. In the stove, automatic weighing of biomass burned and continuous monitoring of the air flow at the entrance have been performed. The flue gas composition was analyzed to apportion the contribution of domestic biomass burning to the atmospheric aerosol and its carbonaceous composition (organic carbon (OC), and elemental carbon (EC)).

It has been observed that fireplace emissions are higher than those of stoves. The emission factors were in the ranges 43 - 149 g_{CO} kg⁻¹, 326 - 2699 g_{CO2} kg⁻¹, 3 - 25 g_{PM2,5} kg⁻¹, 0.055 - 1.167 g_{OC} kg⁻¹ and 0.729 - 10.056 g_{CE} kg⁻¹ of biomass burned on a dry basis. Very significant differences among emission factors for the different combusted wood species have not been registered.

Índice

1	Introdução	1
1.1	Motivação do trabalho	1
1.2	Emissões provenientes da combustão da biomassa	2
2	Trabalho experimental	9
2.1	Seleccção de biomassa	9
2.2	Infra-estrutura experimental	11
2.2.1	Fogão (recuperador de calor).....	13
2.2.2	Túnel de diluição	14
2.2.3	Ventilador	14
2.2.4	Sistema de amostragem e análise gasosa	15
2.2.5	Sistema de amostragem de partículas.....	19
2.2.6	Lareira.....	20
2.3	Metodologia experimental	23
2.3.1	Procedimento experimental.....	23
2.3.2	Monitorização de caudais de gases, temperaturas e consumos de biomassa.....	24
2.4	Determinação do carbono orgânico e carbono elementar pelo método termo-óptico.....	30
2.5	Metodologia de cálculo de factores de emissões	32
2.5.1	Consumo de biomassa.....	32
2.5.2	Concentração de partículas, OC e EC no gás do túnel de diluição	33
2.5.3	Factor de diluição	34
2.5.4	Concentração de PM _{2,5} , OC e EC no gás de exaustão do fogão e da lareira	35
2.5.5	Factor de emissão de PM _{2,5} , CO, CO ₂ , OC e EC	36
3	Apresentação e discussão dos resultados	37
3.1	Composição do efluente gasoso	37
3.1.1	Ensaio experimentais com início a frio	37
3.1.2	Ensaio experimentais com início a quente	46
3.2	Factores de emissão	55
3.3	Razão entre a concentração de constituintes carbonosos	60
4	Conclusões.....	61
	Bibliografia.....	63

Índice de figuras

Figura 1.1 – Distribuição do número de lareiras por distrito em Portugal continental (Censos de 2001 realizados pelo INE).	2
Figura 2.1 – Distribuição florestal em Portugal (Ministério da Agricultura, 2009).	9
Figura 2.2 – Biomassa utilizada no trabalho experimental.	10
Figura 2.3 - Sistema experimental com o fogão (Silva e Caetano, 2008).	11
Figura 2.4 - Esquema da instalação usando o fogão.....	12
Figura 2.5 – Fogão com recuperador de calor.	13
Figura 2.6 – Ventilador.	14
Figura 2.7 - Sonda de amostragem de gás.....	15
Figura 2.8 – Sistema de refrigeração da sonda de amostragem de gás.	15
Figura 2.9 – Representação esquemática do sistema de amostragem e análise gasosa.....	17
Figura 2.10 – Sistema de amostragem e análise gasosa.	18
Figura 2.11 – Sistema de amostragem de partículas.....	19
Figura 2.12 - Lareira	20
Figura 2.13 - Sistema experimental com a lareira.....	21
Figura 2.14 – Esquema da instalação usando a lareira.	22
Figura 2.15 – Variação da velocidade com a temperatura na chaminé da lareira no ponto de amostragem de gases.	25
Figura 2.16 – Variação da temperatura no local de amostragem de gases em função da temperatura na câmara de combustão da lareira.	25
Figura 2.17 - Variação da velocidade com a temperatura na chaminé do fogão.	26
Figura 2.18 - Variação da temperatura no local de amostragem em função da temperatura no fogão.....	27
Figura 2.19 – Evolução do peso de biomassa no fogão.	28
Figura 2.20 - Medição da velocidade através do tubo de pitot.	28
Figura 2.21 – Velocidade observada no perfil da conduta.	29
Figura 2.22 – Esquema do sistema termo-óptico utilizado na determinação do carbono orgânico e carbono elementar (Cerqueira <i>et al.</i> , 2004).	31
Figura 3.1 – Evolução temporal da concentração de CO, CO ₂ e O ₂ e das condições de operação observadas durante a combustão duma carga de biomassa com início a frio, para o pinheiro bravo, no fogão e na lareira.	38
Figura 3.2 - Evolução temporal da concentração de CO, CO ₂ e O ₂ e das condições de operação observadas durante a combustão duma carga de biomassa com início a frio, para a acácia, no fogão e na lareira.	39

Figura 3.3 - Evolução temporal da concentração de CO, CO ₂ e O ₂ e das condições de operação observadas durante a combustão duma carga de biomassa com início a frio, para a azinheira, no fogão e na lareira.	40
Figura 3.4 - Evolução temporal da concentração de CO, CO ₂ e O ₂ e das condições de operação observadas durante a combustão duma carga de biomassa com início a frio, para a oliveira, no fogão e na lareira.	41
Figura 3.5 - Evolução temporal da concentração de CO, CO ₂ e O ₂ e das condições de operação observadas durante a combustão duma carga de biomassa com início a frio, para o eucalipto, no fogão e na lareira.	42
Figura 3.6 - Evolução temporal da concentração de CO, CO ₂ e O ₂ e das condições de operação observadas durante a combustão duma carga de biomassa com início a frio, para o sobreiro, no fogão e na lareira.	43
Figura 3.7 - Evolução temporal da concentração de CO, CO ₂ e O ₂ e das condições de operação observadas durante a combustão duma carga de biomassa com início a frio, para o carvalho, no fogão e na lareira.	44
Figura 3.8 - Evolução temporal da concentração de CO, CO ₂ e O ₂ e das condições de operação observadas durante a combustão duma carga de biomassa com início a frio, para os briquetes, no fogão e na lareira.	45
Figura 3.9 - Evolução temporal da concentração de CO, CO ₂ e O ₂ e das condições de operação observadas durante a combustão duma carga de biomassa com início a quente, para o pinheiro bravo, no fogão e na lareira.	47
Figura 3.10 - Evolução temporal da concentração de CO, CO ₂ e O ₂ e das condições de operação observadas durante a combustão duma carga de biomassa com início a quente, para a acácia, no fogão e na lareira.	48
Figura 3.11 - Evolução temporal da concentração de CO, CO ₂ e O ₂ e das condições de operação observadas durante a combustão duma carga de biomassa com início a quente, para a azinheira, no fogão e na lareira.	49
Figura 3.12 - Evolução temporal da concentração de CO, CO ₂ e O ₂ e das condições de operação observadas durante a combustão duma carga de biomassa com início a quente, para a oliveira, no fogão e na lareira.	50
Figura 3.13 - Evolução temporal da concentração de CO, CO ₂ e O ₂ e das condições de operação observadas durante a combustão duma carga de biomassa com início a quente, para o eucalipto, no fogão e na lareira.	51
Figura 3.14 - Evolução temporal da concentração de CO, CO ₂ e O ₂ e das condições de operação observadas durante a combustão duma carga de biomassa com início a quente, para o sobreiro, no fogão e na lareira.	52
Figura 3.15 - Evolução temporal da concentração de CO, CO ₂ e O ₂ e das condições de operação observadas durante a combustão duma carga de biomassa com início a quente, para o carvalho, no fogão e na lareira.	53

Figura 3.16 - Evolução temporal da concentração de CO, CO ₂ e O ₂ e das condições de operação observadas durante a combustão duma carga de biomassa com início a quente, para os briquetes, no fogão e na lareira.	54
Figura 3.17 – Factores de emissão para o CO obtidos para a combustão dos diversos tipos de biomassa, nas experiências com início a frio e com início a quente.	55
Figura 3.18 - Factores de emissão para o CO ₂ , obtidos para a combustão dos diversos tipos de biomassa, nas experiências com início a frio e com início a quente.	56
Figura 3.19 - Factores de emissão para as partículas (PM _{2,5}) obtidos para a combustão dos diversos tipos de biomassa, nas experiências com início a frio e com início a quente.	57
Figura 3.20 – Factores de emissão para o OC, obtidos para a combustão dos diversos tipos de biomassa, nas experiências com início a frio e com início a quente.	58
Figura 3.21 - Factores de emissão para o EC obtidos para a combustão dos diversos tipos de biomassa, nas experiências com início a frio e com início a quente.	59

Índice de tabelas

Tabela 1.1 – Comparação de factores de emissão de partículas finas provenientes da combustão de biomassa determinados em laboratório [Adaptado: linuma <i>et al.</i> , 2007].....	7
Tabela 1.2 - Comparação de factores de emissão de OC e EC provenientes da combustão de biomassa determinados em laboratório [Adaptado: linuma <i>et al.</i> , 2007]......	8
Tabela 2.1 - Humidade da biomassa.....	10
Tabela 2.2 – Características técnicas do ventilador	14
Tabela 3.1 – Razão entre concentrações de compostos carbonosos presentes na fase particulada.	60

Nomenclatura

A	Área da secção transversal do túnel de diluição	
N ₂	Azoto	
EC	Carbono elementar, do inglês “Elemental Carbon”	
OC	Carbono orgânico, do inglês “Organic Carbon”	
CP	Carbono orgânico pirolisado	
CT	Carbono total	
Q _{G,e}	Caudal de gás na exaustão	[Nm ³ /s]
Q _{G,Td}	Caudal de gás no túnel de diluição	[Nm ³ /s]
COV	Compostos orgânicos voláteis	
C _{CO}	Concentração de CO no gás de exaustão	[ppmv]
C _{CO,e}	Concentração de CO no gás de exaustão amostrado	[g CO/Nm ³]
C _{CO2}	Concentração de CO ₂ no gás de exaustão	[g CO ₂ /Nm ³]
C _{CO2,e}	Concentração de CO ₂ no gás de exaustão amostrado	[%v]
C _{Td,PM2,5}	Concentração de PM _{2,5} no túnel de diluição	[g PM _{2,5} /Nm ³]
C _{i,e}	Concentração no gás de exaustão, sendo i = PM _{2,5} , OC e EC	[g /Nm ³]
C _{j,e}	Concentração no gás de exaustão, sendo j = PM _{2,5} , CO, CO ₂ , OC e EC	[g /Nm ³]
C _{i,Td}	Concentração no gás do túnel de diluição, sendo i = PM _{2,5} , OC e EC	[g /Nm ³]
R	Constante dos gases perfeitos (= 8314 J·kmol ⁻¹ ·K ⁻¹)	[J/kmol/K]
R	Constante dos gases perfeitos (8314 J · kmol ⁻¹ · K ⁻¹);	[J · kmol ⁻¹ · K ⁻¹];
<i>m</i>	Consumo de biomassa	[kg/s]
<i>m_{bs}</i>	Consumo de biomassa em base seca	[kg biomassa seca/s]
CO ₂	Dióxido de carbono	
F _d	Factor de diluição	
F _e	Factor de emissão	[g/kg de biomassa queimada]
HAP	Hidrocarbonetos aromáticos policíclicos	
m _{t,q}	Massa da carga de biomassa queimada	[g]
m _{EC,f}	Massa de EC no filtro	[g]
m _{OC,f}	Massa de OC no filtro	[g]

$m_{p,f}$	Massa de partículas retida no filtro	[g]
m_f	Massa final	[g]
$m_{f,f}$	Massa final do filtro	[g]
m_i	Massa inicial	[g]
$m_{i,f}$	Massa inicial do filtro	[g]
M_{CO}	Massa molar do CO (28 kg·kmol ⁻¹)	[kg·kmol ⁻¹]
M_{CO_2}	Massa molar do CO ₂ (44 kg·kmol ⁻¹)	[kg·kmol ⁻¹]
CO	Monóxido de carbono	
O ₂	Oxigénio	
PM _x	Partículas com diâmetro aerodinâmico inferior a x µm, do Inglês “Particulate Matter”	
H	Percentagem mássica de humidade na biomassa	[%]
P _{ref}	Pressão de referência (101300 Pa)	[Pa]
P ₁	Pressão nas condições do ensaio	[Pa]
P ₃ e P ₄	Pressão nas condições do ensaio estimada para o túnel de diluição (101300 Pa)	[Pa]
A	Secção da conduta	[m ²]
T _{ref}	Temperatura de referência (273 K)	[K]
T ₁	Temperatura nas condições do ensaio	[K]
T ₃ e T ₄	Temperatura nas condições do ensaio medida no túnel de diluição	[K]
t _t	Tempo de queima da carga de biomassa	[s]
t _f	Tempo final	[s]
t _i	Tempo inicial	[s]
UCE	Unidade de Comando Electrónico	
UCD	Unidade de Controlo e Distribuição	
v _G	Velocidade média na conduta de diluição	[m/s]
V _a	Volume amostrado de gás nas condições do ensaio	[m ³]
V ₂	Volume de gás amostrado no túnel de diluição	[Nm ³]

1 Introdução

1.1 Motivação do trabalho

A poluição do ar está, em geral, associada aos grandes centros urbanos, gravemente afectados pelas emissões dos veículos e industriais. No entanto, uma parte considerável da população do planeta convive com uma outra fonte de poluição: a queima de biomassa (Arbex *et al.*, 2004).

Presentemente, nos países em vias de desenvolvimento, milhões de pessoas utilizam a biomassa como fonte de energia. No entanto, uma grande parte é empregada em processos simples, poluidores e ineficazes em termos energéticos (Arbex *et al.*, 2004; Dias, 2002). Em particular, a queima de madeira em lareiras domésticas é considerada uma fonte importante de poluição do ar, especialmente no que diz respeito a compostos orgânicos voláteis (COV) e matéria particulada (*Particulate Matter*, *PM*) que englobam na sua composição vários compostos com relevância ambiental, como por exemplo os hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (HAP) (Boman *et al.*, 2005). As espécies químicas emitidas mudam significativamente o pH da chuva e afectam o balanço térmico da atmosfera pela interferência na quantidade de radiação solar absorvida e reflectida para o espaço (Arbex *et al.*, 2004; Simoneit, 2002).

Em Portugal, estima-se que cerca de 390000 ton·ano⁻¹ de madeira sejam queimadas nas lareiras (Dias, 2002). Resultados do projecto europeu CARBOSOL revelaram que a queima doméstica de biomassa tem uma contribuição importante para a carga de aerossol em zonas urbanas e rurais europeias, principalmente durante a época de Inverno, podendo contribuir para 50 a 80% da massa de PM atmosférica (Gelencsér *et al.*, 2007; Legrand *et al.*, 2007; Lukács *et al.*, 2007; Puxbaum *et al.*, 2007; Simpson *et al.*, 2007).

Segundo os Censos 2001, do Instituto Nacional de Estatística (INE), existiam à data 1097717 fogos com lareiras, ou seja, cerca de 32% do total de alojamentos do país. A Figura 1.1 mostra a distribuição geográfica de lareiras em Portugal continental tendo em conta os habitantes residentes, tomando um valor total de 3221003 lareiras (Censos 2001, INE). Os distritos de Aveiro, Porto, Lisboa e Braga são os que apresentam um maior número de lareiras, sendo estes os que possivelmente registam uma maior carga poluente na atmosfera, no período de Inverno, em resultado das elevadas emissões provenientes desta fonte.

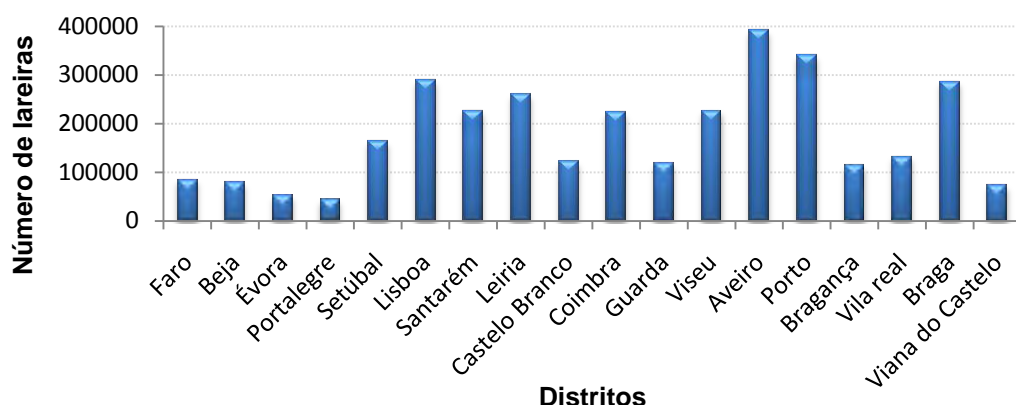


Figura 1.1 – Distribuição do número de lareiras por distrito em Portugal continental (Censos de 2001, INE).

A quantificação rigorosa, à escala regional e global, das emissões de gases e matéria particulada associadas à queima de biomassa é essencial para os cientistas que investigam diversos processos atmosféricos, assim como para as autoridades governamentais a quem é exigida a apresentação de relatórios com as emissões de gases com efeito de estufa. Actualmente, devido à falta de bases de dados consistentes com factores de emissão detalhados, os modelos climáticos, a modelação fotoquímica, os inventários de emissão e os estudos de identificação de fontes emissoras recorrem a valores obtidos para biocombustíveis norte-americanos, e portanto distintos dos utilizados na Europa. Assim, é necessário utilizar valores mais específicos obtidos localmente. Embora algum trabalho tenha sido realizado, há ainda um percurso grande a percorrer de modo a caracterizar e quantificar as emissões sob condições controladas e uniformizadas (Boman *et al.*, 2005). O objectivo central do estudo consiste na tentativa de contribuir para a colmatação desta lacuna.

1.2 Emissões provenientes da combustão da biomassa

A combustão é um processo químico, onde o material reage rapidamente com o oxigénio que está presente no ar, produzindo radiação e calor intenso (Arbex *et al.*, 2004). O processo de combustão de madeira pode ser descrito brevemente como se segue. Quando a madeira é aquecida, os seus constituintes começam a hidrólise, a oxidação, a desidratação, e a pirólise. Com o aumento da temperatura ocorre a formação de

compostos voláteis inflamáveis, substâncias de alcatrão, e carbonáceos carbonizados altamente reactivos. À temperatura de ignição das substâncias voláteis e do alcatrão, as reacções exotérmicas são conhecidas como começo da combustão. Os compostos resinosos e produtos de decomposição da celulose, hemicelulose, e lignina, juntamente com o vapor de água são removidos, ocorrendo uma combustão tanto parcial como completa na zona de chama. Durante a combustão flamejante, ocorre a carbonização continuamente até que o fluxo do combustível volátil desce abaixo do nível mínimo necessário para a propagação de uma chama. Durante o processo de combustão lenta, o calor produzido é o suficiente para propagar o processo de carbonização, assim como o lançamento de outros produtos voláteis provenientes da decomposição da madeira (Simoneit, 2002).

As emissões resultantes da combustão de qualquer tipo de combustível dependem directamente da composição química deste e das condições de combustão (McDonald *et al.*, 2000). Diferentes espécies arbóreas desenvolvem diferentes componentes lenhosos durante o crescimento e, normalmente, toda a madeira é constituída por várias formas de lignina e celulose. A celulose é uma malha de suporte fibroso que é reforçada por polímeros de lignina, sendo a principal responsável pela resistência estrutural da madeira (Simoneit, 2002).

Um factor importante para a eficiência de combustão é o teor de humidade da madeira. O teor óptimo para minimizar as emissões de partículas durante a combustão da madeira está entre 20 e 30% (Core *et al.*, 1982, 1984). Se o teor de humidade for muito alto, uma quantidade considerável de energia é necessária para vaporizar a água, reduzindo a quantidade de energia disponível para o aquecimento da madeira. Assim, teores de humidade promovem uma diminuição da eficiência de combustão e um aumento da formação de inqueimados (Core *et al.*, 1982, 1984). Por outro lado, a madeira com um baixo teor de humidade entra em combustão mais rapidamente provocando condições limitadas de oxigénio, o que leva à combustão incompleta e, ao aumento da formação de fumo (Simoneit, 2002).

As emissões poluentes resultantes da combustão da biomassa podem ser classificadas em dois grupos principais. O primeiro grupo inclui as emissões de poluentes inqueimados, que são em grande medida influenciadas pelo equipamento e pelo processo, enquanto o segundo grupo engloba as emissões correspondentes a cada tipo de combustível de acordo com a origem da biomassa. Dentro do primeiro grupo, ou seja,

os poluentes inqueimados, incluem-se o CO, hidrocarbonetos voláteis e condensados, etc. Estes poluentes formam-se devido ao curto tempo de residência na câmara de combustão, à baixa temperatura de combustão e, ainda, à insuficiente mistura combustível – ar, ou seja, carência de oxigénio.

Em sistemas de combustão de biomassa pouco eficientes observam-se na exaustão valores de concentração até 1000 - 5000 mg/Nm³ de CO, 100 - 500 mg/Nm³ de HCl, 0,1 - 1 mg/Nm³ de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos e 150 - 500 mg/Nm³ de hidrocarbonetos totais. De um modo geral, estas emissões podem ser minimizadas, conduzindo a combustão de forma a atingir-se uma conversão mais eficiente do combustível, através de uma mistura adequada combustível-comburente, elevadas temperaturas de combustão e tempo de residência adequado na região de altas temperaturas (Dias, 2002).

As emissões de matéria particulada constituem uma preocupação ambiental, sobretudo porque este poluente pode reduzir drasticamente o alcance visual (Hobbs, 2002), e tem um efeito profundo sobre o clima (Chung e Seinfeld, 2002). O forçamento radiativo directo e indirecto provocado pelos aerossóis antropogénicos tem uma magnitude semelhante mas de sinal contrário ao aquecimento global causado pela elevada concentração de gases com efeito de estufa (Danny e Kaufmann, 2002; Fuglestedt e Berntsen, 2003). Os compostos orgânicos associados às partículas presentes na atmosfera são também motivo de preocupação devido aos seus efeitos nefastos na saúde (Pope *et al*, 2004; Poschl, 2005).

Em Portugal, estima-se que a emissão de matéria particulada com diâmetro aerodinâmico inferior a 10 µm (PM₁₀) pela combustão doméstica representa 16,2% das emissões totais deste poluente, constituindo as lareiras uma grossa fatia das mesmas (Sousa, 2007). O Inventário Nacional de Emissões relativo ao ano de 2003, apresentado em 2006, refere que as emissões provenientes do sector do comércio e residencial são de 19,4% para as PM₁₀.

Actualmente, as estimativas globais da emissão de partículas finas (PM_{2,5}) a partir da queima de biomassa rodam as 38 Tg_{PM_{2,5}}·ano⁻¹ (NASA, 2009; Randerson *et al.*, 2006). As estimativas referentes à emissão de gases provenientes da queima de biomassa apresentam grande variedade (NASA, 2009; Randerson *et al.*, 2006; Schultz *et al.*, 2008, Van der Werf *et al.*, 2004): 220 - 13,500 Tg_{CO₂}·ano⁻¹, 120 - 680 Tg_{CO}·ano⁻¹, 11 - 53 Tg_{CH₄}·ano⁻¹, e 2 - 21 Tg_{NO_x}·ano⁻¹.

Os principais componentes das partículas atmosféricas (ou aerossóis) são representados por espécies de carbono, os quais constituem, em média, cerca de 10 a 60 %_m da massa total de partículas em suspensão (Wolff *et al*, 1982; Clarke *et al*, 1984; Shah *et al*, 1986). Estes são formados por uma mistura complexa de compostos orgânicos, normalmente referido como o carbono orgânico (*Organic Carbon, OC*), e uma massa de átomos de carbono com estrutura grafítica, de cor negra, normalmente nomeado como carbono elementar (*Elemental Carbon, EC*). A matéria orgânica é uma fracção importante dos aerossóis atmosféricos, contribuindo com 10-70% da sua massa carbonácea (Alves, 2008).

Um estudo de 2004 realizado em Zurique, revelou que 40% da poluição atmosférica carbonácea provinha da queima de biomassa (Szidat, *et al*, 2004). No entanto, pouco se sabe sobre a contribuição da combustão doméstica de lenha para a poluição atmosférica em outras áreas urbanas, onde, além de combustíveis fósseis, a queima de biomassa pode ser uma fonte importante de poluição.

Estudos epidemiológicos mostram que a poluição associada à queima de biomassa tem efeitos similares aos problemas associados às emissões de combustíveis fósseis, tais como dificuldades respiratórias e cancro de pulmão (Naeher, *et al*, 2004). Assim, os estudos que procuram avaliar a fracção mássica dos aerossóis provenientes da queima de madeira são fundamentais. Apesar dos progressos realizados para elucidar os tipos de fontes, a sua importância relativa e contribuição para a composição das partículas presentes na atmosfera, a composição orgânica dos aerossóis e processos de formação de partículas na atmosfera são ainda pouco conhecidos. Este facto deve-se provavelmente às dificuldades de análise, à complexidade dos fenómenos e ao grande número de compostos que estão presentes (Alves, 2008). A caracterização das partículas atmosféricas tem-se centrado sobretudo no aerossol urbano e pouco se sabe sobre a composição química das emissões resultantes da queima doméstica de biomassa.

Os factores de emissão são um instrumento fundamental para se obter uma estimativa de emissões de poluentes atmosféricos, para elaborar inventários nacionais ou regionais de emissões e consequentemente para a definição de estratégias e políticas de gestão da qualidade do ar. Contudo, a obtenção de factores de emissão está dependente de algumas variáveis operatórias e do número de testes realizados. A recolha de parâmetros para o cálculo de factores de emissão deve ser acompanhada pelo registo de dados suficientes para se caracterizar com rigor uma dada fonte de emissão, incluindo também

informação para se determinar a incerteza associada aos factores estimados (Gonçalves, 2008).

O factor de emissão é um parâmetro que relaciona a emissão de uma espécie particular com a quantidade de combustível queimado, sendo normalmente expresso em g de composto emitido por kg de combustível queimado.

Relativamente aos factores de emissão de partículas para sistemas de queima doméstica, normalmente usados para aquecimento, não é fácil obter estimativas de valores *standard*, visto que estes equipamentos dependem das condições de combustão e da tecnologia usada. Aspectos a considerar são:

- i. A quantificação exacta de lenha que se utiliza no sector doméstico, nomeadamente a que não entra nos circuitos legais de comercialização;
- ii. A existência de diversos tipos de equipamento que consomem lenha, sobretudo, no sector doméstico, como, por exemplo, lareiras abertas ou fechadas, fogões, caldeiras, salamandras, etc.
- iii. A madeira utilizada na combustão doméstica é proveniente de variadíssimas origens; a bibliografia sugere que há uma grande dependência entre as emissões de partículas e a origem da madeira;
- iv. A existência de vários tipos de câmaras de combustão com diversos níveis de eficiência.

Cada um destes parâmetros tem um impacto muito significativo nas condições de combustão, influenciando assim as emissões.

A Tabela 1.1 compila os factores de emissão para partículas finas, enquanto a Tabela 1.2 sumaria os valores de emissão dos constituintes carbonáceos e o rácio OC/EC apresentados na literatura. Em geral, os factores de emissão publicados revelam grandes discrepâncias, mesmo quando se compara a mesma espécie. Por outro lado, o mesmo tipo de árvore, mas localizado em locais distintos, pode apresentar densidades significativamente diferentes, resultantes das condições de crescimento e/ou das diferenças de idade. Estas diferenças também se verificam quando se fala da mesma árvore. Outro factor que contribui para a grande amplitude das emissões carbonáceas é a variação natural do teor de humidade presente nos vários toros de madeira utilizada para a realização dos ensaios experimentais. Essa variação deve-se ao facto dos factores de emissão serem apresentados em $\text{g}_{\text{combustível}}/\text{kg}_{\text{biomassa queimada}}$ não tendo em conta a

percentagem de humidade presente na biomassa, que desta forma dificulta a sua inter-comparação. Os métodos analíticos utilizados na determinação da componente carbonácea das emissões particuladas podem também contribuir para alguma variabilidade de resultados. A determinação do EC, sobretudo, pode apresentar variações significativas dependendo da utilização de técnicas ópticas, térmicas ou termo-ópticas (Linuma *et al.*, 2007).

Os ensaios experimentais apresentam uma grande dificuldade na sua execução no que diz respeito à reprodução das mesmas condições operatórias, ou seja, temperatura, teor de oxigénio e caudal de ar. Na apresentação dos valores dos factores de emissão (Tabela 1.1 e Tabela 1.2) não são referidas as condições verificadas nos ensaios experimentais, sendo apenas enunciados os valores dos factores de emissão. Daí resulta a dificuldade de inter-comparação dos valores obtidos na diversa bibliografia consultada.

Tabela 1.1 – Comparação de factores de emissão de partículas finas provenientes da combustão de biomassa determinados em laboratório [Adaptado: Linuma *et al.*, 2007].

	Tipo de biocombustível	PM _{2,5} [mg·kg ⁻¹]	Referências
Gimnospermas	Madeira de pinho	5500	Linuma <i>et al.</i> , 2007
	Madeira de pinho com agulhas verdes	7900	Linuma <i>et al.</i> , 2007
	Abetos com agulhas verdes	5800	Linuma <i>et al.</i> , 2007
	Gimnospermas	10100 - 15800	Hildemann <i>et al.</i> , 1991
	Madeira de pinho	6200 – 13000	Rogge <i>et al.</i> , 1998
	Gimnospermas	4920	McDonald <i>et al.</i> , 2000
	Madeira de pinho	9500	Schauer <i>et al.</i> , 2001
	Folhas de gimnospermas	11200 – 33500	Hays <i>et al.</i> , 2002
	Agulhas de pinheiro ponderosa (<i>Pinus ponderosa</i>)	36000	Christian <i>et al.</i> , 2003
	Gimnospermas do Norte dos E. U.	3700 – 11400	Fine <i>et al.</i> , 2001
	Gimnospermas do Sul dos E. U.	1600 – 3700	Fine <i>et al.</i> , 2002
Angiospermas	Mussamba (<i>Brachystegia spiciformis</i>)	5600	Linuma <i>et al.</i> , 2007
	Angiospermas	4700 – 6200	Hildemann <i>et al.</i> , 1991
	Carvalho	6200	Rogge <i>et al.</i> , 1998
	Angiospermas	5950	McDonald <i>et al.</i> , 2000
	Angiospermas	4020	McDonald <i>et al.</i> , 2000
	Carvalho	5100	Schauer <i>et al.</i> , 2001
	Eucalipto	8500	Schauer <i>et al.</i> , 2002
	Angiospermas do Norte dos E. U.	2700 – 3300	Fine <i>et al.</i> , 2001
	Angiospermas do Sul dos E. U.	3300 – 6800	Fine <i>et al.</i> , 2001

Tabela 1.2 - Comparação de factores de emissão de OC e EC provenientes da combustão de biomassa determinados em laboratório
[Adaptado: linuma *et al.*, 2007].

	Tipo de biocombustível	Carbono orgânico (OC) [mg·kg ⁻¹]	Carbono elementar (EC) [mg·kg ⁻¹]	OC/EC	Método utilizado	Referências
Gimnospérmicas	Madeira de pinho	2500	1300	2,0	Térmico	linuma <i>et al.</i> , 2007
	Madeira de pinho com agulhas verdes	3000	1800	1,7	Térmico	linuma <i>et al.</i> , 2007
	Abetos com agulhas verdes	2120	850	2,5	Térmico	linuma <i>et al.</i> , 2007
	Gimnospérmicas	3035	761	4,0	Termo-óptico	McDonald <i>et al.</i> , 2000
	Várias Coníferas temperadas	1495 – 46908	59 – 1663	3 – 78	Termo-óptico	Oros e Simoneit, 2001a
	Madeira de pinho	5320	133	40	Termo-óptico	Schauer <i>et al.</i> , 2001
	Gimnospérmicas do Norte dos E. U.	3785 – 8368	200 – 3568	2,3 – 19	Termo-óptico	Fine <i>et al.</i> , 2001
	Gimnospérmicas do Sul dos E. U.	1610 e 3715	81,6 e 662	5,6 e 7,1	Termo-óptico	Fine <i>et al.</i> , 2002
	Folhas de gimnospérmicas	8000 – 27800	400 – 1300	15 – 70	Termo-óptico	Hays <i>et al.</i> , 2002
	Agulhas de pinheiro ponderosa (<i>Pinus ponderosa</i>)	33700	530	64	Não referido	Chistian <i>et al.</i> , 2003
Angiospérmicas	Mussamba (<i>Brachystegia spiciformis</i>)	2900	490	5,9	Térmico	linuma <i>et al.</i> , 2007
	Angiospérmicas	3487	395	8,8	Termo-óptico	McDonald <i>et al.</i> , 2000
	Angiospérmicas	2861	312	9,2	Termo-óptico	McDonald <i>et al.</i> , 2000
	Várias árvores de folha caduca	2051 – 25476	145 – 1855	9 – 43	Termo-óptico	Oros e Simoneit, 2001b
	Carvalho	3000	165	18	Termo-óptico	Schauer <i>et al.</i> , 2001
	Eucalipto	4000	221	18	Termo-óptico	Schauer <i>et al.</i> , 2002
	Angiospérmicas do Norte dos E. U.	2344 – 4988	217 – 594	3,9 – 23	Termo-óptico	Fine <i>et al.</i> , 2001
	Angiospérmicas do Sul dos E. U.	2534 – 5773	81,6 – 231	12 – 62	Termo-óptico	Fine <i>et al.</i> , 2002
	Lascas de madeira	3200	530	6	Não referido	Chistian <i>et al.</i> , 2003

2 Trabalho experimental

2.1 Selecção de biomassa

Em Portugal continental, a Norte existe uma grande abundância de pinheiro bravo e eucalipto, e a Sul de sobreiro e azinheira (Figura 2.1). A distribuição das espécies deve-se essencialmente ao tipo de solo existente e ao clima observado nas diversas regiões.

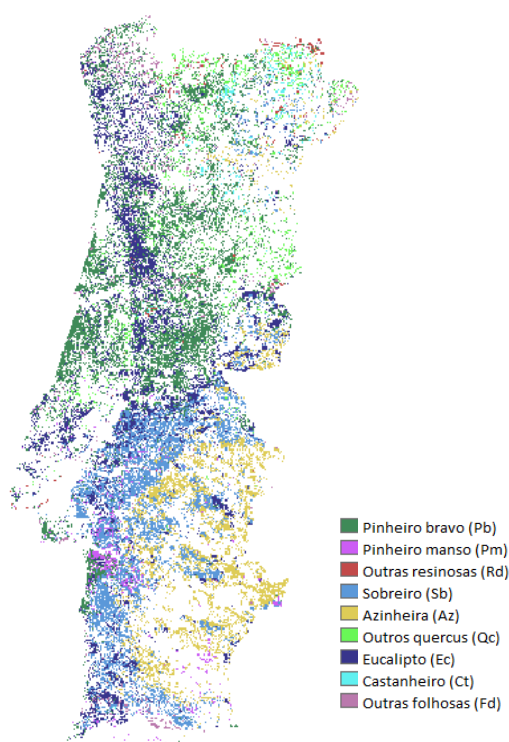


Figura 2.1 – Distribuição florestal em Portugal (Ministério da Agricultura, 2009).

A selecção da biomassa a utilizar no trabalho experimental foi condicionada pela necessidade de obter uma representação das espécies de árvores mais abundantes na floresta portuguesa e, como tal, as mais utilizadas em combustão doméstica. Nesse sentido, utilizou-se o pinheiro bravo, a acácia, o eucalipto, o carvalho, o sobreiro, a azinheira e a oliveira (Figura 2.2). Além das espécies florestais optou-se também pela utilização de briquetes de biomassa (Figura 2.2), visto que, actualmente se verifica um aumento do seu consumo a nível doméstico, principalmente em zonas urbanas. Os

briquetes são um aglomerado, cilíndrico, de resíduos florestais obtidos em resultado da limpeza de áreas florestadas e/ou das indústrias de transformação da madeira.



Figura 2.2 – Biomassa utilizada no trabalho experimental.

Para efeitos de cálculo, foi determinado em laboratório o teor de humidade para os vários tipos de biomassa segundo a especificação técnica CEN/TS 14774-1. Os valores obtidos são os apresentados na Tabela 2.1.

Tabela 2.1 - Humidade da biomassa

Biomassa	Humidade (%)
<i>Pinus pinaster</i>	9,1
<i>Acacia longifolia</i>	8,4
<i>Eucalyptus globulus</i>	11,3
<i>Quercus suber</i>	12,2
<i>Quercus faginea</i>	14,1
<i>Olea europea</i>	15,5
<i>Quercus ilex rotundifolia</i>	8,7
Briquetes	8,4

2.2 Infra-estrutura experimental

A infra-estrutura experimental de base (Figura 2.3 e Figura 2.4) encontra-se descrita em detalhe em Silva e Caetano (2008), apresentando como principais elementos o fogão, o túnel de diluição e o ventilador.

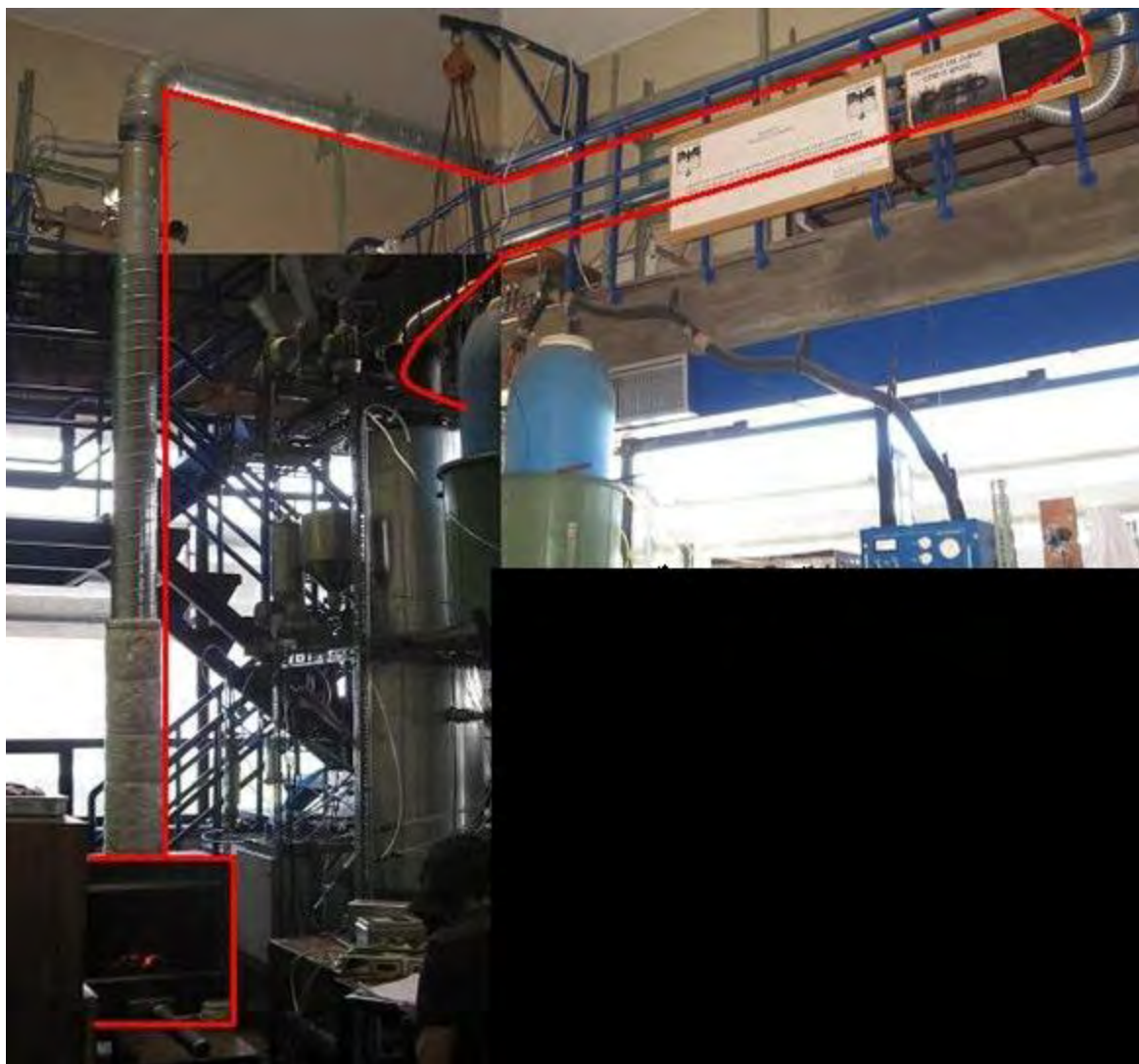


Figura 2.3 - Sistema experimental com o fogão (Silva e Caetano, 2008).

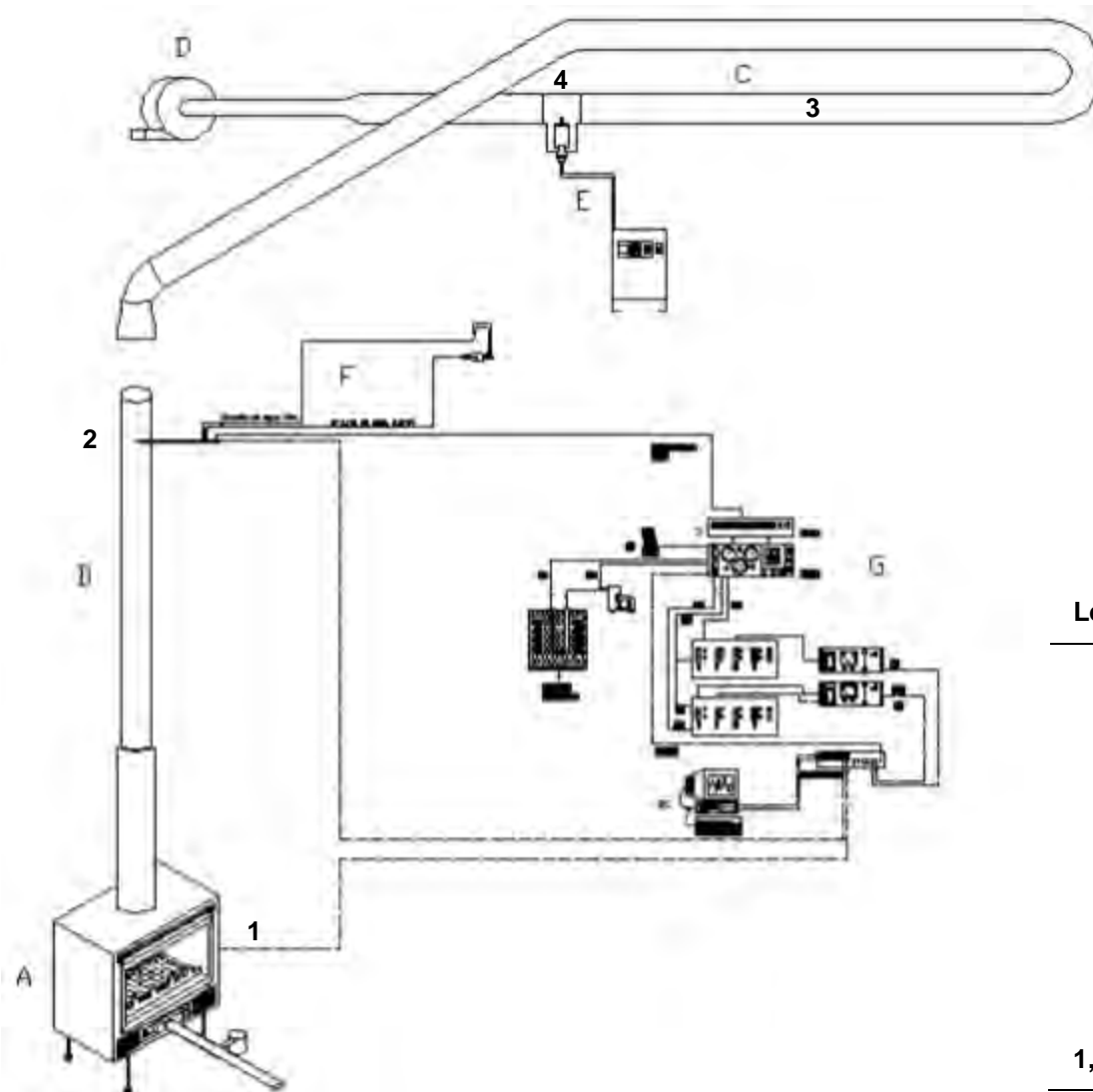


Figura 2.4 - Esquema da instalação usando o fogão.

Legenda:

A	Fogão
B	Chaminé
C	Túnel de diluição
D	Ventilador
E	Sistema de amostragem de partículas
F	Sistema de refrigeração da sonda de amostragem de gases
G	Sistema de análise e aquisição de dados
1, 2, 3 e 4	Termopares

2.2.1 Fogão (recuperador de calor)

O fogão (Figura 2.5a) é a unidade onde se realiza a queima de biomassa. Este equipamento está assente numa plataforma móvel para facilitar a sua mobilidade. De modo a obter a evolução da queima de biomassa ao longo do tempo, o fogão possui uma célula de carga acoplada à grelha de combustão, que permite monitorizar em contínuo a evolução de massa de biomassa na grelha. O fogão (Figura 2.5b) possui também um sensor de fluxo mássico para monitorizar em contínuo o caudal de ar admitido à câmara de combustão.

A evolução da temperatura de combustão foi monitorizada em contínuo utilizando um termopar localizado a cerca de 20 cm da grelha de combustão (Figura 2.5b). Afastado deste 335 cm (termopar 2 da Figura 2.4) localiza-se o termopar que regista a evolução da temperatura, também em contínuo, dos gases de exaustão (Figura 2.3).

A chaminé apresenta 20 cm de diâmetro e 328 cm de altura. Por razões de segurança, o tubo foi revestido a lã cerâmica nos primeiros 103 cm (Figura 2.3).

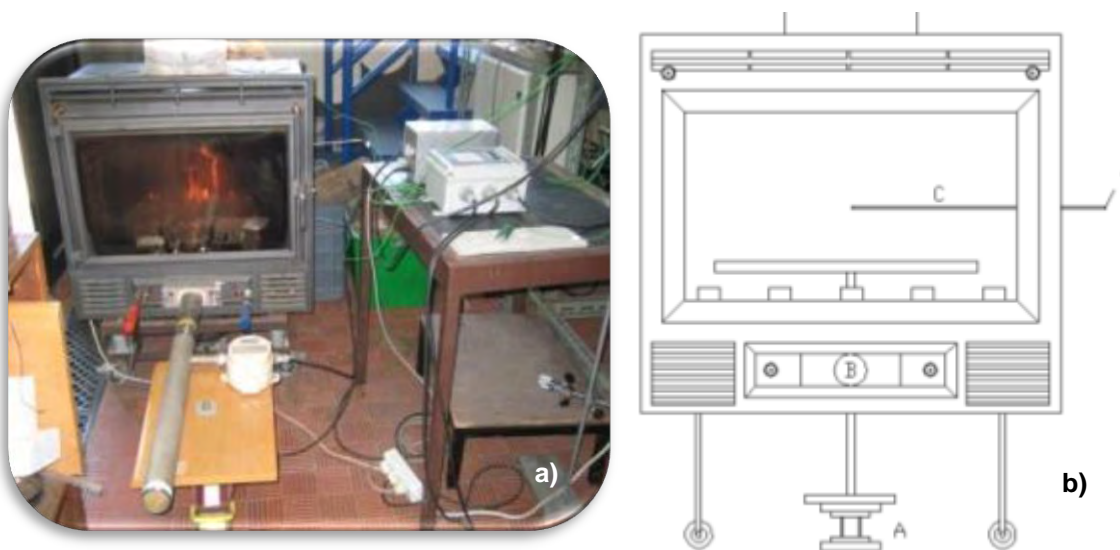


Figura 2.5 – Fogão com recuperador de calor.

(A – Célula de carga; B – Sensor de fluxo mássico e C - Termopar)

2.2.2 Túnel de diluição

A recolha dos gases provenientes da chaminé da câmara de combustão (fogão ou lareira) é realizada por aspiração para um túnel de diluição (Figura 2.3). Este apresenta um comprimento de 10,5 m e um diâmetro de 20 cm. A secção de entrada deste é mais larga (22 cm) comparativamente com a chaminé da câmara de combustão e existe entre a saída da chaminé e a entrada do túnel de diluição um espaço de aproximadamente 36 cm que permite a admissão de ar de diluição (ar ambiente). O objectivo do túnel de diluição é o arrefecimento do efluente e o “envelhecimento” das partículas emitidas, tal como sucede no ar ambiente após a descarga de um efluente gasoso.

2.2.3 Ventilador

Na extremidade do túnel de diluição existe um ventilador (Figura 2.6) com as características técnicas apresentadas na Tabela 2.2. O ventilador é responsável pela extracção dos gases que abandonam a chaminé da câmara de combustão. A instalação desta extracção foi realizada de forma a não influenciar o caudal de ar admitido à câmara de combustão.

Tabela 2.2 – Características técnicas do ventilador

Modelo	CMP-840-2T/R
Motor	3Cv/2900 r.p.m.
Caudal	300 m ³ ·h ⁻¹
Pressão estática	293 mm c.a. (20°)
Pressão estática	150 mm c.a. (300°)



Figura 2.6 – Ventilador.

2.2.4 Sistema de amostragem e análise gasosa

O sistema de amostragem, controlo e aquisição de dados utilizado no trabalho foi adaptado de uma instalação experimental de combustão existente no Departamento de Ambiente e Ordenamento da Universidade de Aveiro que se encontra descrita detalhadamente em Tarelho (2001). O sistema de amostragem e análise gasosa é composto por três analisadores automáticos de gás, dois termopares, um conjunto de Unidades de Controlo e Distribuição de gás (UCD's), e uma sonda de amostragem de gás localizada junto à saída da chaminé, 198 cm acima do topo da câmara de combustão, do fogão ou da lareira consoante o caso (Figura 2.7 e Figura 2.8).



Figura 2.7 - Sonda de amostragem de gás.

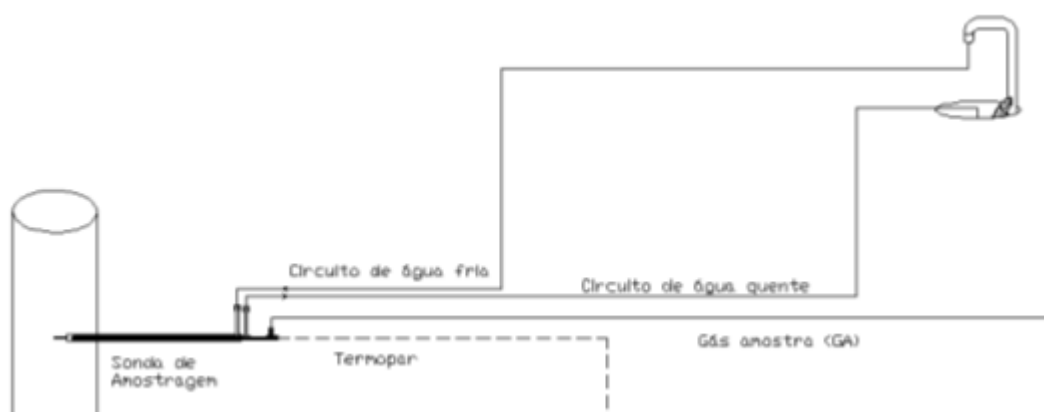


Figura 2.8 – Sistema de refrigeração da sonda de amostragem de gás.

O gás de exaustão é amostrado utilizando uma sonda arrefecida com água circulante (Figura 2.8). A sonda de amostragem possui um filtro de partículas arrefecido em gelo na extremidade anterior e um filtro de lã cerâmica na extremidade posterior localizada dentro da conduta de exaustão para filtragem de partículas. Esta encontra-se ligada a um sistema de amostragem gasosa que inclui uma unidade electropneumática de multiplexagem de gás (UCD1). Por sua vez, a UCD1 está ligada a uma unidade electropneumática de condicionamento da amostra (UCD0). A UCD0 contém dispositivos de retenção de partículas e humidade residual, de monitorização e regulação de caudal de amostragem e de pressurização (bomba de amostragem). Na UCD0 a amostra de gás é distribuída em paralelo por duas unidades (UCD2 e UCD3), as quais estão ligadas pneumaticamente aos diferentes analisadores (Figura 2.9 e Figura 2.10). As unidades UCD2 e UCD3, além de permitirem alimentar gás amostra a um analisador em particular ou a um grupo de analisadores, possibilitam ainda a presença de gás de purga nos analisadores quando não estão em amostragem, assim como os procedimentos de calibração. Devido a limitações de amostragem, relacionadas com a deposição de partículas à entrada da sonda de amostragem, o caudal de gás amostra não deve exceder cerca de 2 l min^{-1} .

O conjunto de analisadores automáticos de gás (Figura 2.10) que compõe a instalação inclui um analisador de O_2 (paramagnético, modelo ADC 02-700 com um módulo Servomex) e um analisador de CO_2 e CO (infravermelho não dispersivo, Environnement, MIR 9000). Cada analisador encontra-se ligado a um sistema de aquisição automático de dados. Os valores de concentração de CO , CO_2 e O_2 são obtidos pela análise de gás seco.

Os termopares utilizados na instalação são do tipo K (Ni-CrNi), embainhados numa manga com 1,5 mm de diâmetro e 500 mm de comprimento. Um encontra-se localizado na câmara de combustão (termopar 1 da Figura 2.4) e o outro inserido na própria sonda de amostragem de gás (termopar 2 da Figura 2.4), permitindo, deste modo, observar a evolução da temperatura simultaneamente. Para tal, os termopares estão ligados fisicamente a um circuito electrónico de multiplexagem instalado na Unidade de Comando Electrónico 1 (UCE1), integrado no sistema de aquisição de dados.

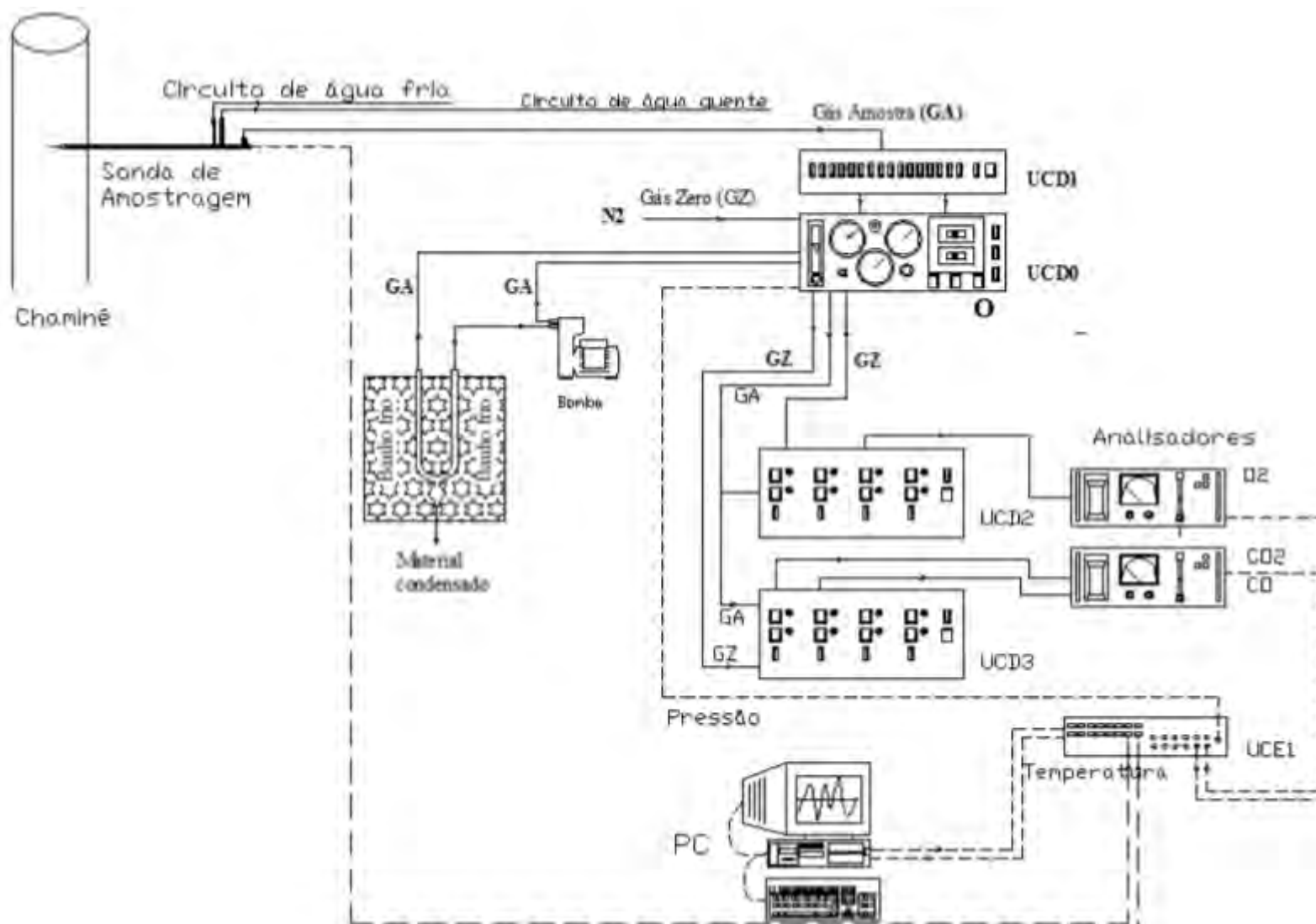


Figura 2.9 – Representação esquemática do sistema de amostragem e análise gasosa.



Figura 2.10 – Sistema de amostragem e análise gasosa.

2.2.5 Sistema de amostragem de partículas

Para a colheita de partículas procedeu-se à instalação dum ponto de amostragem. Foi instalada uma conduta em “T”, onde se colocou a cabeça de amostragem (Figura 2.11a). O ponto de amostragem localiza-se na secção final do túnel de diluição e é composto por um amostrador de partículas de médio caudal utilizado normalmente para ar ambiente (TCR TECORA, modelo 2.004.01). O sistema de amostragem é constituído por uma cabeça de amostragem destinada à amostragem de PM_{2,5}, um termopar e a unidade de processamento e armazenamento de dados (Figura 2.11b).

A cabeça de amostragem situa-se na vertical, dentro da tubagem de acordo com o esquema na Figura 2.11b. Para obviar as contaminações dos filtros amostrados, executou-se uma tampa em nylon com diâmetro idêntico ao da conduta em “T”. A cabeça de amostragem requer limpeza após cada experiência, para minimizar as contaminações dos filtros subsequentes. O termopar encontra-se situado próximo da cabeça de amostragem de modo a indicar a temperatura a que se efectua a colheita de partículas.

Na amostragem de partículas são utilizados filtros de quartzo com 4,7 cm de diâmetro, previamente calcinados a 500°C durante 4 h para eliminar interferentes orgânicos. A amostragem de partículas é realizada durante o tempo de queima duma carga de biomassa. A colheita das partículas emitidas é realizada utilizando vários filtros, os quais vão sendo substituídos em intervalos de 15 minutos de modo a minimizar as perdas de carga induzidas pela deposição do poluente.

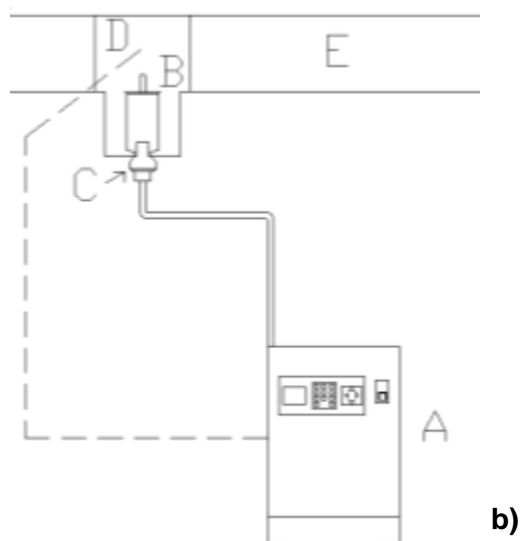


Figura 2.11 – Sistema de amostragem de partículas.

(A – Amostrador; B – Cabeça de amostragem; C – Porta filtros, D – Termopar e E - Túnel de diluição)

2.2.6 Lareira

A lareira (Figura 2.12a), tal como o fogão, é uma unidade onde se realiza a queima de biomassa e está também assente numa plataforma móvel para facilitar a mobilidade. A sua chaminé tem 20 cm de diâmetro e 243 cm de altura (Figura 2.13 e Figura 2.14). Este sistema de combustão não se encontra equipado com célula de carga, o que inviabiliza a monitorização contínua do consumo de biomassa. O caudal de ar admitido à câmara de combustão foi estimado através da utilização de um tubo de pitot, processo que será descrito na próxima secção deste trabalho.

A evolução da temperatura de combustão, à semelhança do fogão, foi monitorizada em contínuo utilizando um termopar localizado a cerca de 30 cm da base (Figura 2.12b). Afastado deste 340 cm (termopar 2 da Figura 2.14) localiza-se o termopar que regista em contínuo a evolução da temperatura, dos gases de exaustão.

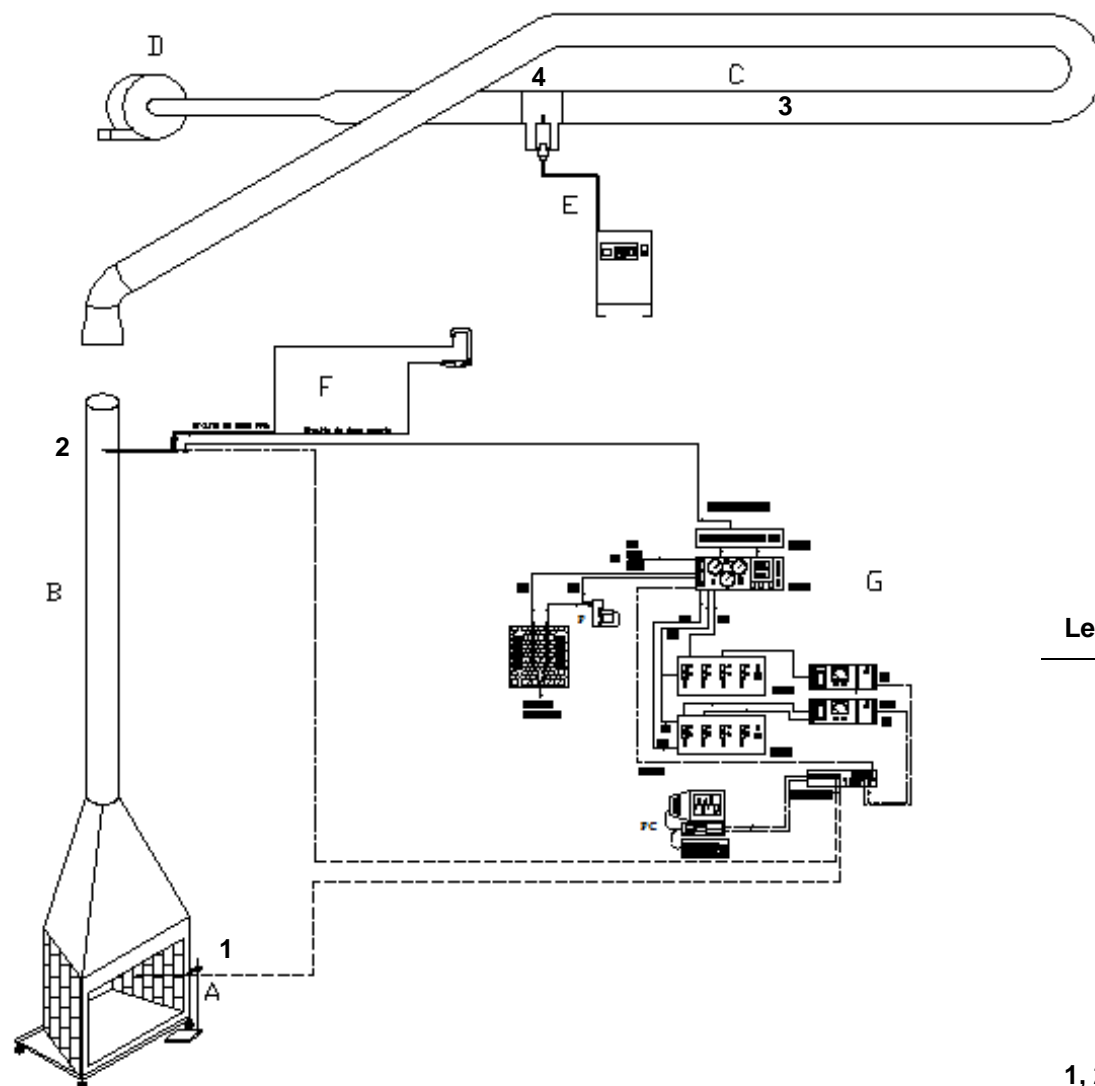
Este sistema de combustão (Figura 2.13) foi construído para estabelecer comparações com os factores de emissões determinados para a queima de biomassa no fogão (Figura 2.3).



Figura 2.12 - Lareira



Figura 2.13 - Sistema experimental com a lareira.



Legenda:

A	Lareira
B	Chaminé
C	Túnel de diluição
D	Ventilador
E	Sistema de amostragem de partículas
F	Sistema de refrigeração da sonda de amostragem de gases
G	Sistema de análise e aquisição de dados
1, 2, 3 e 4	Termopares

Figura 2.14 – Esquema da instalação usando a lareira.

2.3 Metodologia experimental

2.3.1 Procedimento experimental

Foram realizadas experiências de combustão com os vários tipos de biomassa referidos na secção 2.1. O procedimento seguido para cada experiência de combustão de um tipo de biomassa incluía:

- i. Preparação do material utilizado no sistema de amostragem de partículas;
- ii. Preparação dos sistemas de amostragem;
- iii. Pesagem da biomassa utilizada nos ensaios;
- iv. Realização do ensaio com início a frio;
- v. Realização do ensaio com início a quente;
- vi. Repetição do ensaio com início a quente;
- vii. Remoção e limpeza dos sistemas de amostragem.

2.3.1.1 Preparação do material utilizado no sistema de amostragem de partículas

Os filtros utilizados na amostragem de partículas primeiramente foram envolvidos em papel de alumínio e colocados na mufla a 500°C durante 6 horas. Posteriormente foram colocados no excicador para estabilizarem e desta forma não ocorrer hidratação nem contaminações. As caixas de petri utilizadas sofreram tratamento prévio com uma solução cromo-sulfúrica durante 24 horas, com o objectivo de eliminar interferentes orgânicos. Após tratamento ácido foram passadas por água bidestilada e colocadas na estufa a 50°C durante 2 a 3 horas. Seguidamente foram envolvidas em papel de alumínio e colocadas no excicador. Por fim, os filtros foram pesados, numerados e acondicionados nas caixas de petri, voltando a envolvê-las com o papel de alumínio.

2.3.1.2 Experiência com início a frio

As experiências de combustão com início a frio iniciaram-se com o arranque dos sistemas de amostragem de partículas e gases, em simultâneo. Logo de seguida ateava-se fogo às pinhas (material usado em todos os ensaios), colocando-as na câmara de combustão, do fogão ou da lareira, dependendo do sistema em utilização. Após acendimento das pinhas, a combustão era alimentada com lenha rachada. A carga de biomassa utilizada era previamente preparada e pesada, registando um valor compreendido entre 1,9 a 2,2 kg. No decorrer de cada experiência, efectuava-se a monitorização em contínuo das temperaturas (termopar 1 e 2 da Figura 2.4) e do caudal

de ar admitido à câmara de combustão do fogão. Nos ensaios com a lareira apenas as temperaturas foram monitorizadas em contínuo (termopar 1 e 2 da Figura 2.14).

As experiências realizadas tiveram uma duração de 1 a 2 horas, considerando-se terminadas quando se observava um leito carbonizado incandescente e temperaturas dos gases na câmara de combustão da ordem dos 100°C, no caso do fogão, ou dos 50°C, no caso da lareira.

2.3.1.3 Experiência com início a quente

O ensaio experimental com início a quente começa com as condições terminais do ensaio com início a frio. Os parâmetros monitorizados são os mesmos do ensaio anterior. Para que a temperatura na câmara de combustão não entre em declínio, deve ser introduzida nova carga de biomassa. A monitorização dos gases e a amostragem das partículas emitidas devem ser efectuadas de forma ininterrupta.

A duração das experiências com início a quente oscilou de 45 minutos a 1 hora e meia. Dão-se como terminadas quando as condições finais se aproximavam das verificadas no início.

2.3.2 Monitorização de caudais de gases, temperaturas e consumos de biomassa

2.3.2.1 Lareira

A dificuldade em utilizar um medidor de fluxo mássico na lareira para monitorizar a evolução da admissão de ar à câmara de combustão levou ao planeamento de uma experiência com o objectivo de encontrar correlações entre outros parâmetros medidos de forma a inferir variáveis não monitorizadas. Assim, para estimar os caudais de gases na lareira foi realizada uma experiência de combustão utilizando lenha de pinheiro bravo, procurando-se reproduzir as condições dos restantes ensaios efectuados. Nesta experiência, procedeu-se à medição temporal simultânea da velocidade e da temperatura no ponto de amostragem de gases, situado 298 cm acima da câmara de combustão (Termopar 2 da Figura 2.14). A velocidade foi monitorizada com um tubo de pitot, tendo-se registado valores de 3 em 3 minutos (Figura 2.15).

A Figura 2.15 mostra a correlação entre a velocidade e a temperatura no ponto de amostragem de gases na chaminé. Atendendo à correlação elevada entre as duas variáveis, concluiu-se que a velocidade dos gases de exaustão para os ensaios

experimentais na lareira pode ser estimada a partir dos valores de temperatura de exaustão utilizando a regressão linear observada. Recorde-se que, ao invés da velocidade, os registos de temperatura na chaminé foram sempre efectuados.

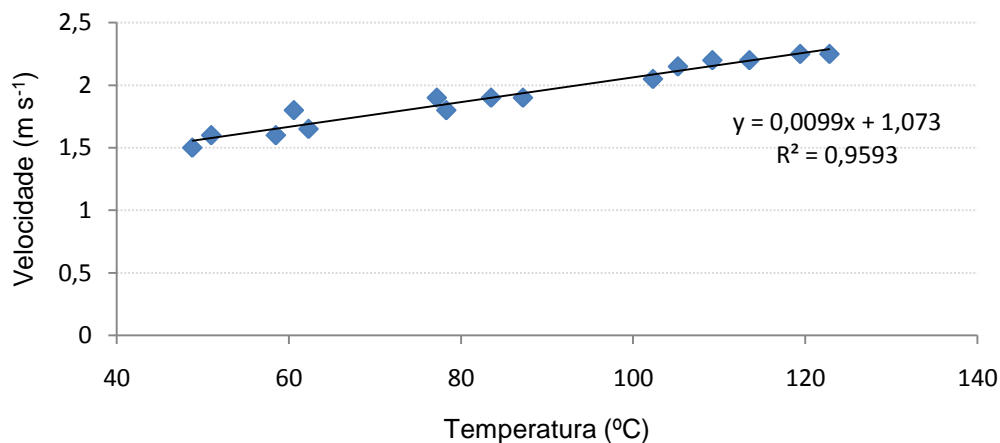


Figura 2.15 – Variação da velocidade com a temperatura na chaminé da lareira no ponto de amostragem de gases.

A Figura 2.16 mostra uma relação linear entre a temperatura no local de amostragem (termopar 2 da Figura 2.14) e a temperatura na câmara de combustão da lareira (termopar 1 da Figura 2.14).

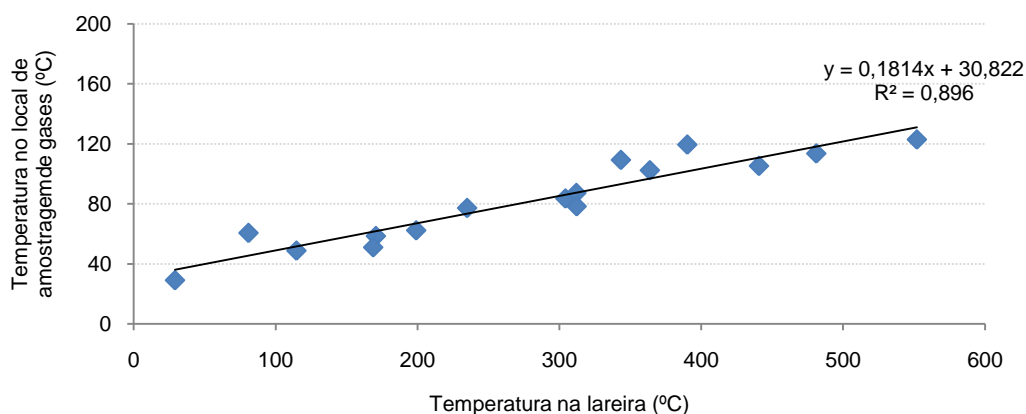


Figura 2.16 – Variação da temperatura no local de amostragem de gases em função da temperatura na câmara de combustão da lareira.

A monitorização em contínuo do consumo de biomassa na lareira não foi realizada porque este sistema de combustão não se encontra equipado com célula de carga. Em cada ensaio utilizou-se uma carga de biomassa, previamente preparada e pesada, com aproximadamente 2 kg, sendo este o valor empregue para estimar os factores de emissão.

2.3.2.2 Fogão

O caudal volumétrico de gases à saída da chaminé é considerado aproximado ao caudal de ar de combustão admitido ao fogão. Esta aproximação deve-se ao facto de o número de moles de O_2 contido no ar de admissão à câmara de combustão ser aproximado ao contido nos gases de exaustão. Neste sistema de combustão foi realizada a monitorização em contínuo do ar admitido à câmara de combustão através de um sensor de caudal mássico.

A velocidade do gás na chaminé de exaustão foi estimada na zona de amostragem de gás, 198 cm acima da câmara de combustão. A velocidade do efluente gasoso aumenta linearmente com a temperatura. A título exemplificativo, mostra-se na Figura 2.17, a variação dos valores de velocidade com os de temperatura obtida na chaminé do fogão num ensaio de queima de pinheiro. Os valores representados que se afastam da tendência linear são explicados pelas aberturas da câmara de combustão realizadas no decorrer do ensaio experimental.

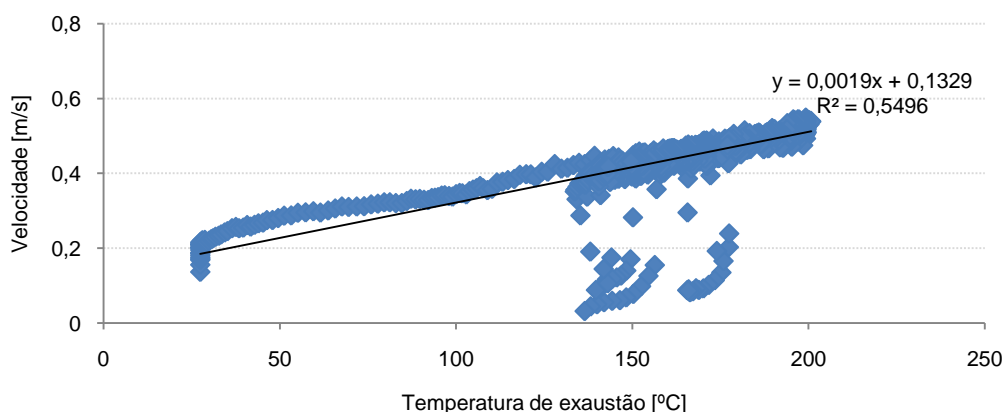


Figura 2.17 - Variação da velocidade com a temperatura na chaminé do fogão.

A Figura 2.18 mostra a evolução da temperatura no local de amostragem de gases (termopar 2 da Figura 2.4) em função da temperatura na câmara de combustão do fogão (termopar 1 da Figura 2.4).

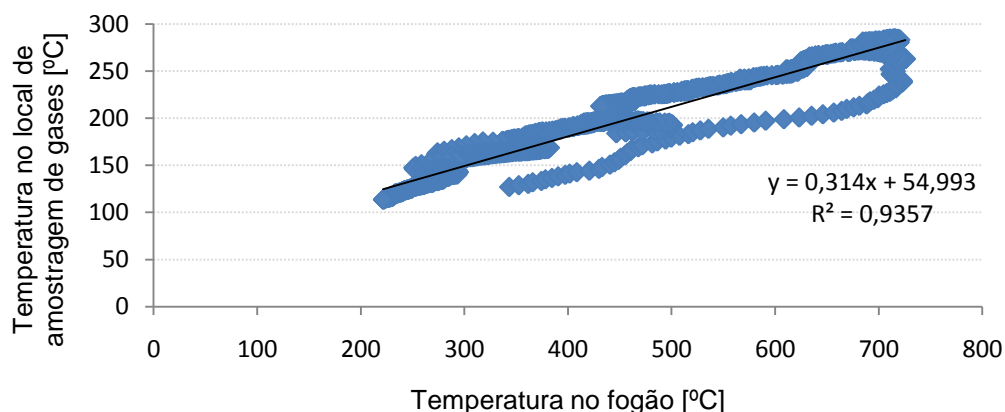


Figura 2.18 - Variação da temperatura no local de amostragem em função da temperatura no fogão.

A evolução do peso de biomassa na grelha da câmara de combustão do fogão foi registada em contínuo. Na Figura 2.19 é apresentado um exemplo. Por volta dos 30 minutos denota-se uma ausência de valores referentes ao peso da biomassa devido ao tempo necessário para reiniciar o registo automático de dados. Esta interrupção ocorre devido a uma restrição do programa informático utilizado para a aquisição de valores. O manuseamento da biomassa dentro do fogão, por vezes necessário para manter a combustão, causa variações no peso monitorizado. No exemplo apresentado (Figura 2.19) podem observar-se ligeiras perturbações nos registos mássicos, por volta dos 20, 35 e 40 minutos, atribuídas ao manuseamento da lenha dentro da câmara de combustão. Contudo, essas variações não têm significado no contexto geral da monitorização da evolução do peso de biomassa no fogão. A escala utilizada para o peso de biomassa inicia a 6000 g, uma vez ser este o peso da grelha da câmara de combustão registado pela célula de carga.

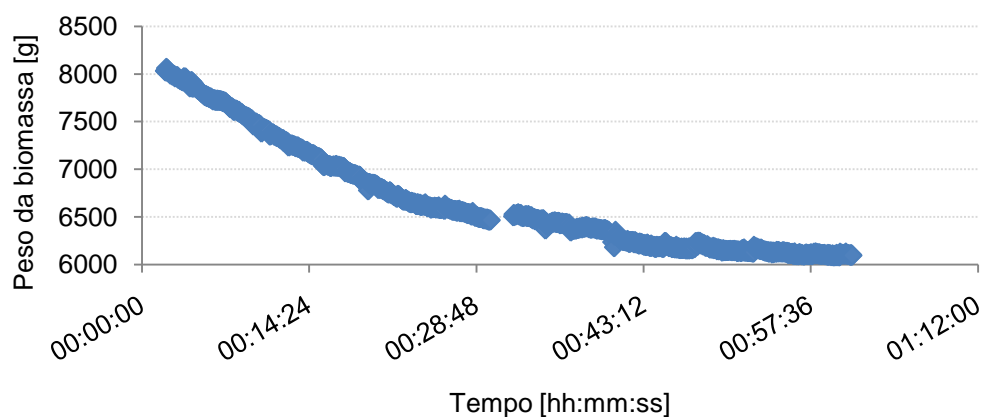


Figura 2.19 – Evolução do peso de biomassa no fogão.

2.3.2.3 Túnel de diluição

As condições do túnel de diluição, mais especificamente a velocidade e a temperatura do efluente, foram verificadas através da realização de uma experiência usando lenha de pinheiro bravo. Nesse ensaio, foi utilizado o tubo de pitot para medir a velocidade (Figura 2.20) e um termopar para verificar a temperatura (termopar 3 da Figura 2.4). Pelo facto do efluente se encontrar diluído com ar ambiente, a temperatura medida toma um valor aproximado do da temperatura ambiente ($\approx 25^{\circ}\text{C}$).

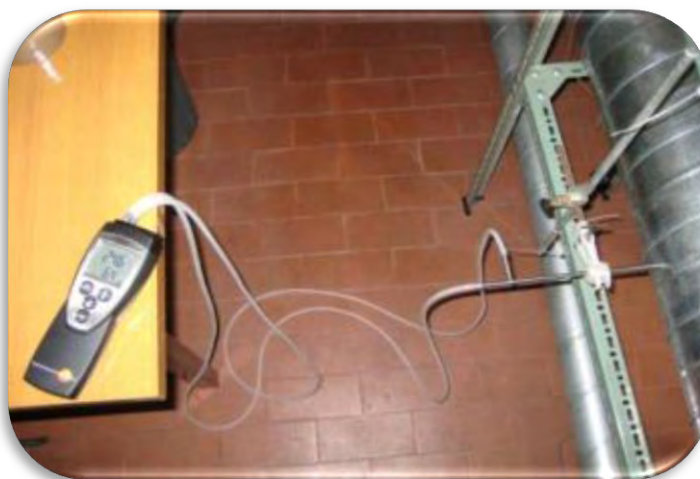


Figura 2.20 - Medição da velocidade através do tubo de pitot.

Com o auxílio do tubo de pitot foi realizada uma medida de velocidade na secção transversal (Figura 2.21). Uma vez que o diâmetro desta é de 20 cm, foram efectuadas medições de 2 em 2 cm até ao centro da mesma. Verificou-se que não ocorre uma grande variação da velocidade, uma vez que, o valor máximo observado foi de 6,4 m/s e o mínimo de 6,2 m/s, sendo utilizado para os cálculos subsequentes um valor médio de 6,3 m/s.

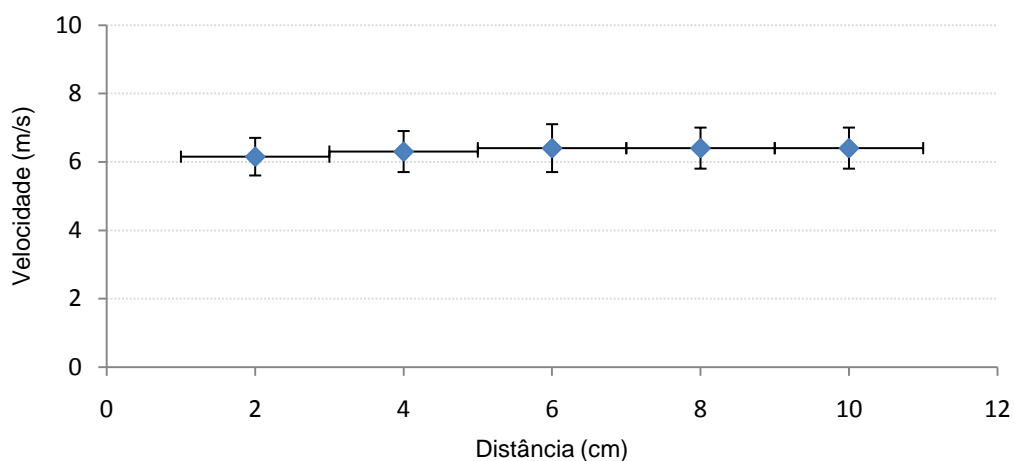


Figura 2.21 – Velocidade observada no perfil da conduta.

2.4 Determinação do carbono orgânico e carbono elementar pelo método termo-óptico

Os filtros amostrados nos ensaios experimentais, após a sua pesagem, foram devidamente acondicionados a uma temperatura de -18°C até à data de análise.

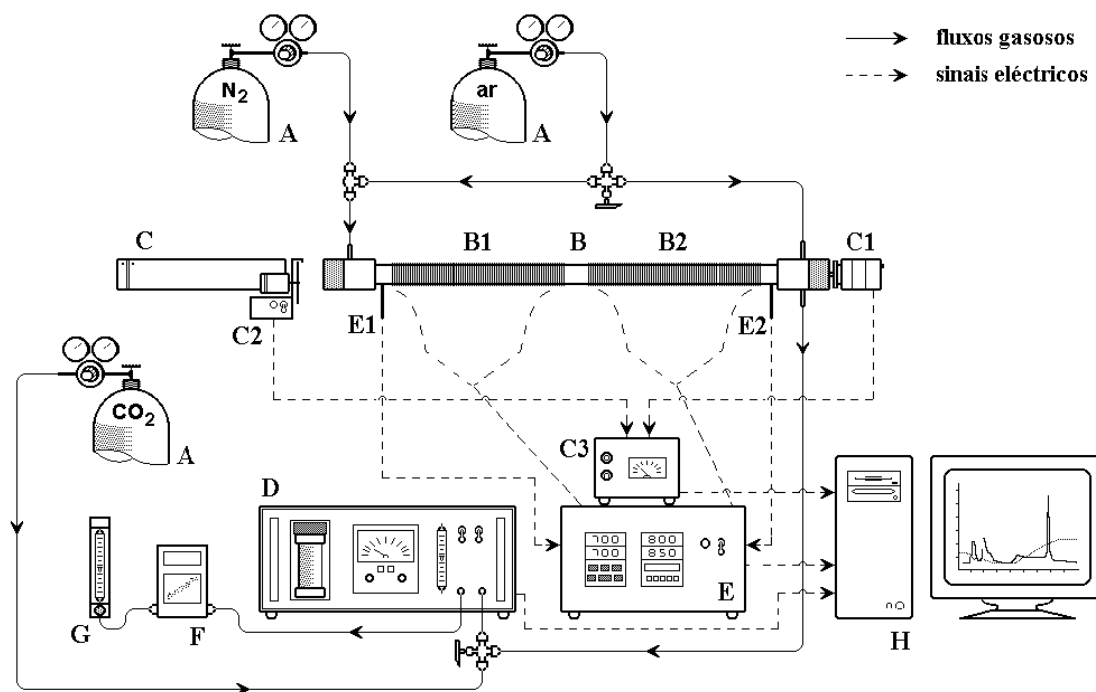
A matéria acumulada nos filtros foi analisada por um método termo-óptico (Figura 2.22), baseado na transmitância da luz através do material amostrado, com controlo do gás na zona de volatilização da matéria particulada carbonosa. Neste sistema de análise, o carbono particulado é diferenciado em diversas fracções, em consequência do programa de aquecimento aplicado à amostra.

Sinteticamente, o sistema consiste num tubo de quartzo com duas secções de aquecimento, uma fonte de laser e um espectrofotómetro de infravermelho não dispersivo para análise de CO_2 . Uma porção do filtro com a amostra é colocada no interior do tubo de quartzo, ao nível da primeira secção, a qual é aquecida de um modo controlado até uma temperatura de 600°C , com o propósito de volatilizar apenas a fracção orgânica das partículas. A segunda secção, revestida a óxido cúprico, é mantida a uma temperatura constante de 650°C e destina-se a garantir a oxidação total de carbono volatilizado. Posteriormente, a temperatura da primeira secção é elevada até 850°C , provocando-se a volatilização e oxidação do carbono negro ou elementar.

O sistema permite também que a secção inicial do forno seja varrida por um fluxo de um gás inerte (N_2) ou por uma mistura contendo oxigénio (96% N_2 ; 4% O_2), consoante a fracção a volatilizar. Em ambas as situações procede-se ainda à adição de oxigénio na secção terminal do forno, possibilitando-se uma combustão quantitativa do carbono volatilizado a CO_2 e a sua subsequente monitorização em contínuo no analisador localizado a jusante. Durante a análise da amostra procede-se à monitorização do enegrecimento do filtro causado pela pirólise do carbono orgânico, com o auxílio do laser. Deste modo, é possível quantificar a fracção de carbono orgânico pirolisado e com este corrigir o valor de carbono negro estimado por via térmica.

O carbono orgânico pirolisado (CP) é parte integrante do carbono orgânico. Operacionalmente é definido como a fracção de carbono que pirolisou durante o aquecimento na atmosfera inerte. É medido aquando da mudança para a atmosfera oxidada, até a transmitância atingir o seu valor inicial. O carbono elementar (EC) é

definido como a porção de carbono total que é medida após adição de O₂ e a partir do momento em que a transmitância atinge o valor registado inicialmente.



Legenda:

A	Garrafa de gás	C3	Transdutor
B	Forno de quartzo	D	Espectrofotómetro
B1	Zona 1 de aquecimento	E	Controlador de temperatura
B2	Zona 2 de aquecimento	E1 e E2	Termopares
C	Laser	F	Medidor de fluxo mássico
C1	Detector	G	Rotâmetro
C2	Pulsador	H	Computador

Figura 2.22 – Esquema do sistema termo-óptico utilizado na determinação do carbono orgânico e carbono elementar (Cerqueira *et al.*, 2004).

Para a análise dos compostos carbonosos pelo sistema termo-óptico e de modo a obter uma representação dos ensaios realizados, foi seleccionado o segundo filtro utilizado nos ciclos de amostragem nos ensaios realizados com início a frio e com início a quente para os diversos tipos de biomassa, bem como para os dois sistemas de combustão (fogão e lareira).

2.5 Metodologia de cálculo de factores de emissões

2.5.1 Consumo de biomassa

Recorde-se que, no fogão, a evolução do peso de biomassa na grelha foi monitorizado em contínuo utilizando uma célula de carga. Deste modo, calculou-se para intervalos de 15 minutos (coincidentes com a colheita de amostras de PM_{2,5}) o consumo de biomassa (\dot{m}) (Eq.1).

$$\dot{m} \text{ (kg/s)} = \left(\frac{m_i - m_f}{t_f - t_i} \right) / 1000 \quad (\text{Eq.1})$$

com,

m_i – massa inicial (g);

m_f – massa final (g);

t_i – tempo inicial (s);

t_f – tempo final (s).

Na lareira não foi realizada a monitorização em contínuo do consumo de biomassa. Neste caso, considerou-se um valor médio de consumo de biomassa para todo o ensaio, calculado de acordo com a Eq. 2.

$$\dot{m} \text{ (kg/s)} = \left(\frac{m_{t,q}}{t_t} \right) / 1000 \quad (\text{Eq.2})$$

onde,

$m_{t,q}$ – massa da carga de biomassa queimada (g);

t_t – tempo de queima da carga de biomassa (s).

O consumo de biomassa em base seca (\dot{m}_{bs}) é determinado utilizando a Eq. 3.

$$\dot{m}_{bs} \text{ (kg}_{\text{biomassa seca}}/\text{s)} = (\dot{m} * (100 - H)) / 100 \quad (\text{Eq.3})$$

H – percentagem mássica de humidade na biomassa, em base tal e qual.

2.5.2 Concentração de partículas, OC e EC no gás do túnel de diluição

A concentração de partículas, OC e EC no gás do túnel de diluição (C_{Td}), obteve-se determinando primeiro a massa de partículas retida nos filtros ($m_{p,f}$) (Eq.4). O volume de gás amostrado no túnel de diluição (V_2), expresso nas condições de referência, calcula-se pela Equação 5. A concentração de partículas no gás presente no túnel de diluição é dada pela Eq. 6.

$$m_{p,f}(g) = m_{f,f} - m_{i,f} \quad (\text{Eq.4})$$

com,

$m_{f,f}$ – massa final do filtro (g);

$m_{i,f}$ – massa inicial do filtro (g).

$$V_2 (Nm^3) = \frac{V_a * T_{ref} * P_4}{P_{ref} * T_4} \quad (\text{Eq.5})$$

com,

V_a – volume de gás amostrado nas condições do ensaio (m^3);

T_4 – temperatura nas condições do ensaio medida no túnel de diluição (K);

T_{ref} – temperatura de referência (273 K);

P_{ref} – pressão de referência (101300 Pa);

P_4 – pressão nas condições do ensaio estimada para o túnel de diluição (101300 Pa).

$$C_{Td,PM_{2,5}}(g PM_{2,5} / Nm^3) = \frac{m_{p,f}}{V_2} \quad (\text{Eq.6})$$

O cálculo das concentrações de OC e EC no gás do túnel de diluição é obtido através das equações 7 e 8, respectivamente. A massa de OC e EC é determinada utilizando o método termo-óptico.

$$C_{Td,OC}(g OC / Nm^3) = \frac{m_{OC,f}}{V_2} \quad (\text{Eq.7})$$

$$C_{Td,EC}(g EC / Nm^3) = \frac{m_{EC,f}}{V_2} \quad (\text{Eq.8})$$

2.5.3 Factor de diluição

Diluição é o acto físico-químico de tornar uma solução menos concentrada em partículas de soluto através do aumento da quantidade de solvente nesta. Neste estudo, consiste em tornar o efluente proveniente dos sistemas de combustão menos concentrado, através da mistura com o ar ambiente.

No fogão, o caudal de gases de combustão na exaustão ($Q_{G,e}$) é determinado através da média dos valores instantâneos de caudal de ar de admissão à câmara de combustão obtidos experimentalmente pelo medidor de fluxo mássico (ver secção 2.3.2.2.). Para a obtenção do caudal de gases de combustão na exaustão ($Q_{G,e}$) da lareira utilizou-se um tubo de pitot (ver secção 2.3.2.1.) para determinação da velocidade na conduta de exaustão da lareira.

No túnel de diluição foi utilizado o tubo de pitot de modo a obter a velocidade e a calcular o caudal de gás (Eq.9) (ver secção 2.3.2.3.). O factor de diluição (F_d) foi determinado dividindo o caudal de gás no túnel de diluição ($Q_{G,Td}$) pelo caudal de gases de combustão do fogão ou na lareira ($Q_{G,e}$) (Eq.11).

$$Q_{G,Td} (m^3/s) = v_G * A \quad (Eq.9)$$

onde,

v_c – velocidade média na conduta do túnel de diluição (m/s);

A – área da secção transversal do túnel de diluição (m^2).

$$Q_{G,Td} (Nm^3/s) = \frac{Q_{G,Td} * P_{ref} * T_3}{P_3 * T_{ref}} \quad (Eq.10)$$

com,

T_3 - temperatura nas condições do ensaio medida no túnel de diluição (K);

P_3 - pressão nas condições do ensaio estimada para o túnel de diluição (101300 Pa).

$$F_d = \frac{Q_{G,Td}}{Q_{G,e}} \quad (Eq.11)$$

2.5.4 Concentração de PM_{2,5}, OC e EC no gás de exaustão do fogão e da lareira

A concentração de partículas, CO, CO₂, OC e EC no gás de exaustão ($C_{i,e}$) do fogão e da lareira obtém-se através da multiplicação da concentração calculada para o gás do túnel de diluição ($C_{i,Td}$) pelo factor de diluição (F_d) (equação 12).

$$C_{i,e} \text{ (g/Nm}^3\text{)} = C_{i,Td} * F_d \quad (\text{Eq.12})$$

com,

$C_{i,e}$ – concentração no gás de exaustão, sendo i = PM_{2,5}, OC e EC.

As concentrações de CO e CO₂ nos gases de combustão amostrados na chaminé de exaustão do fogão e da lareira são adquiridas em cada ensaio em [ppmv] e [%v], respectivamente. De modo a converter a concentração de CO de [ppmv] para [g/Nm³] aplica-se a expressão (Eq. 13). No caso do CO₂ aplica-se a Equação 14 passando assim o valor de concentração de CO₂ [%v] para [g/Nm³].

$$C_{CO} \text{ [g/Nm}^3\text{]} = \left(\frac{(C_{CO,e} * P_{ref} * M_{CO})}{(R * T_{ref})} \right) * 1000 \quad (\text{Eq.13})$$

com,

$C_{CO,e}$ – concentração de CO no gás de exaustão (ppmv);

R – constante dos gases perfeitos (8314 J · kmol⁻¹ · K⁻¹);

M_{CO} – massa molar do CO (28 kg · kmol⁻¹).

$$C_{CO_2} \text{ [g CO}_2\text{/Nm}^3\text{]} = \left(\frac{((C_{CO_2,e} * 10000 * P_{ref} * M_{CO_2}))}{(R * T_{ref})} \right) * 1000 \quad (\text{Eq.14})$$

com,

$C_{CO_2,e}$ – concentração de CO_2 no gás de exaustão (%v)

M_{CO_2} – massa molar do CO_2 ($44 \text{ kg} \cdot \text{kmol}^{-1}$).

2.5.5 Factor de emissão de $PM_{2.5}$, CO, CO_2 , OC e EC

A aplicação da Equação 15 permite obter o factor de emissão de partículas, OC, EC, CO e CO_2 em g por kg de biomassa queimada em base seca (F_e).

$$F_e (\text{g/kg de biomassa queimada em base seca}) = \frac{C_{j,e} * Q_{G,e}}{\dot{m}_{bs}} \quad (\text{Eq.15})$$

com,

$C_{j,e}$ – Concentração no gás de exaustão, sendo j = $PM_{2.5}$, CO, CO_2 , OC e EC.

3 Apresentação e discussão dos resultados

Neste capítulo é analisada a informação obtida no decorrer do trabalho experimental. Na primeira parte são apresentadas a emissão de gases e as condições de operação para cada tipo de biomassa, fazendo-se a comparação entre o fogão e a lareira e distinguindo-se os ensaios com início a frio e início a quente. Na segunda parte, representam-se graficamente os factores de emissão calculados para o CO, o CO₂, as PM_{2,5}, o OC e o EC em g por kg de biomassa queimada (em base seca). Por fim, são apresentadas as razões determinadas para os compostos carbonosos com base nas massas obtidas pelo método termo-óptico.

3.1 Composição do efluente gasoso

3.1.1 Ensaio experimentais com início a frio

Nos ensaios experimentais com início a frio, para o pinheiro (Figura 3.1), azinheira (Figura 3.3), oliveira (Figura 3.4), eucalipto (Figura 3.5), sobreiro (Figura 3.6), carvalho (Figura 3.7) e briquetes (Figura 3.8), as temperaturas no fogão apresentam um valor médio superior aos verificados na lareira. Exceptuam-se os valores medidos nos testes de queima de acácia (Figura 3.2), para os quais se registou uma temperatura média superior na lareira. As temperaturas dos gases de exaustão observados nos ensaios referentes ao sistema de combustão utilizando o fogão apresentam valores na mesma ordem de grandeza ou ligeiramente superiores aos obtidos para os ensaios utilizando a lareira.

Os caudais dos gases de exaustão apresentam uma grande discrepância quando se compara fogão e lareira. Nos ensaios realizados na lareira o caudal dos gases de exaustão é 5 a 6 vezes superior ao verificado no fogão.

As concentrações dos gases de exaustão analisados (CO, CO₂ e O₂) encontram-se representadas nas Figura 3.1 a Figura 3.8. Na lareira, as concentrações dos gases sofrem pouca variabilidade temporal comparativamente com os verificados no fogão. Este facto é explicado pelo excesso de ar admitido na lareira durante a combustão. No fogão, em consequência de uma maior restrição e controlo do ar de combustão, as concentrações de CO e CO₂ são mais elevadas, enquanto os níveis de O₂ atingem, por vezes, valores inferiores a 18%v, dependendo das condições de operação.

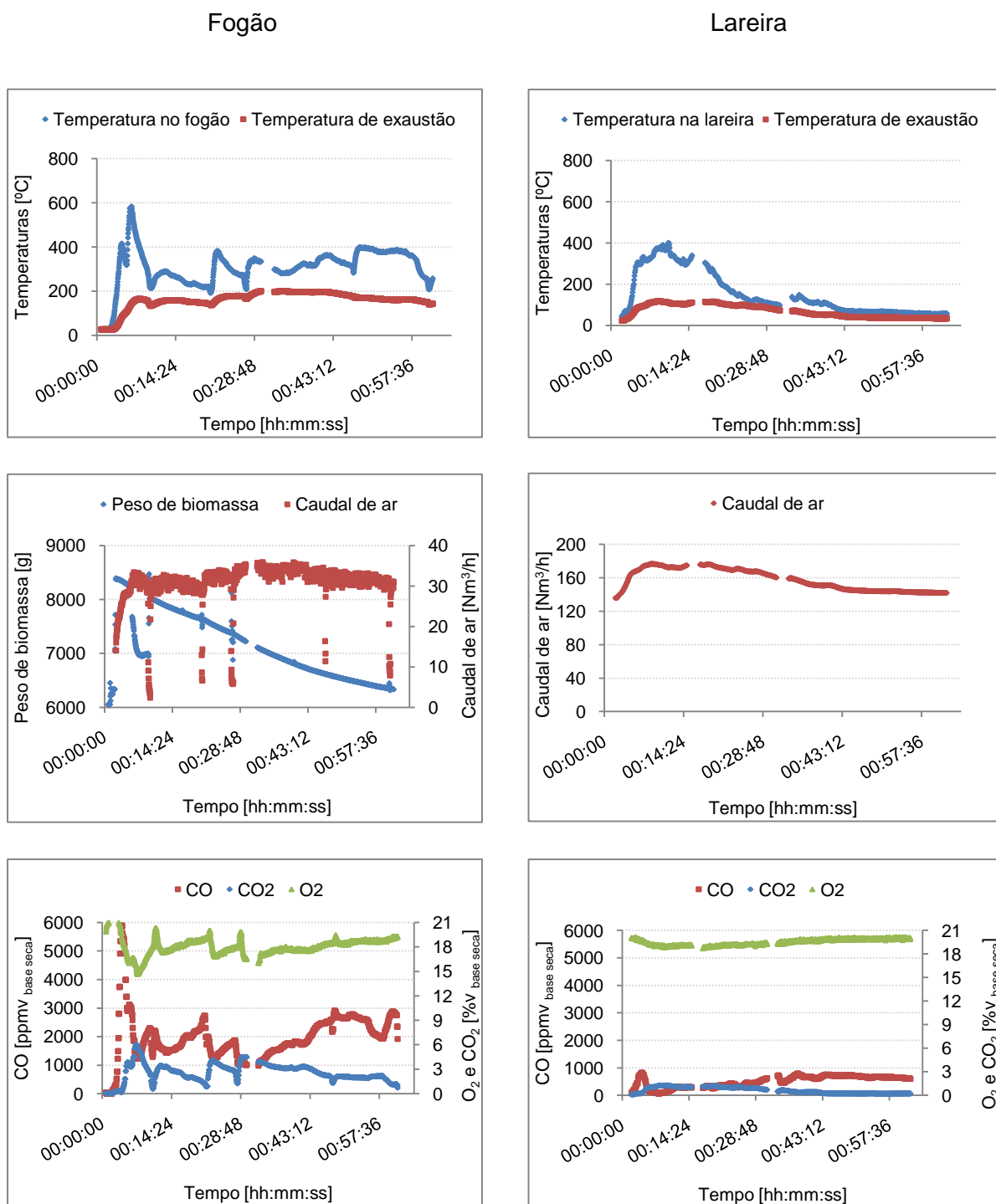


Figura 3.1 – Evolução temporal da concentração de CO, CO₂ e O₂ e das condições de operação observadas durante a combustão duma carga de biomassa com início a frio, para o pinheiro bravo, no fogão e na lareira.

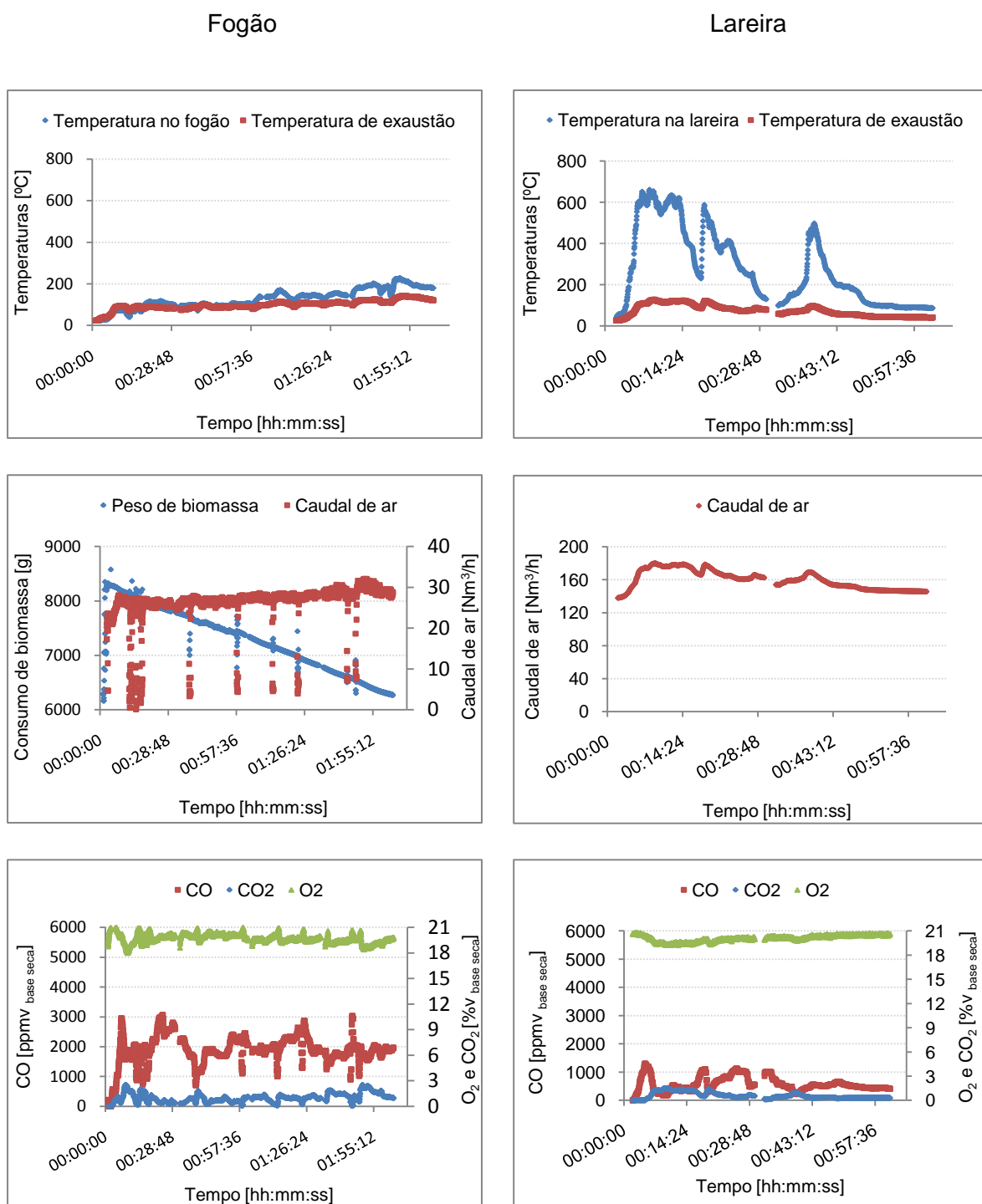


Figura 3.2 - Evolução temporal da concentração de CO, CO₂ e O₂ e das condições de operação observadas durante a combustão duma carga de biomassa com início a frio, para a acácia, no fogão e na lareira.

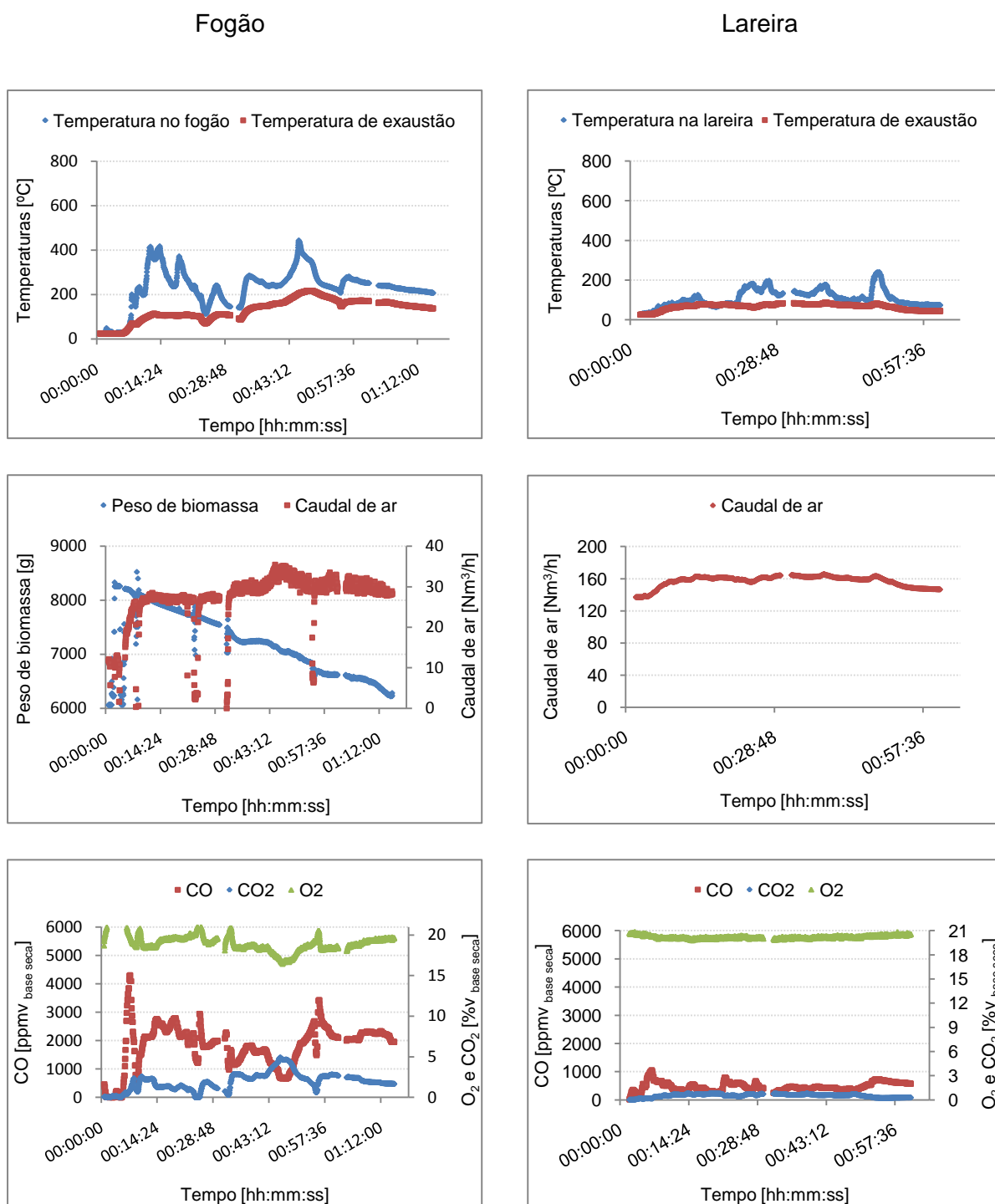
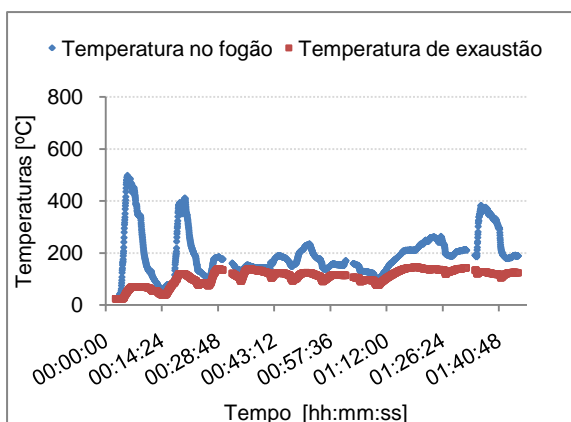


Figura 3.3 - Evolução temporal da concentração de CO, CO₂ e O₂ e das condições de operação observadas durante a combustão duma carga de biomassa com início a frio, para a azinheira, no fogão e na lareira.

Fogão



Lareira

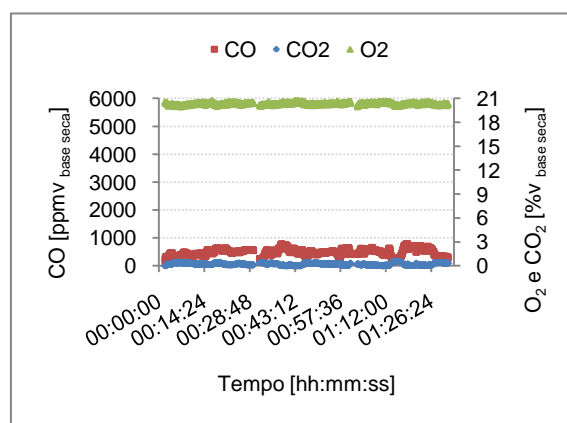
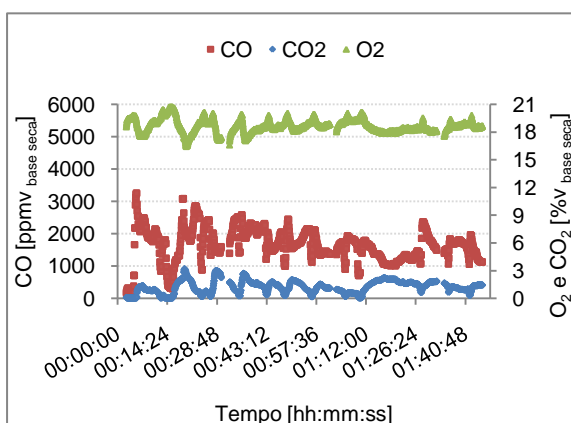
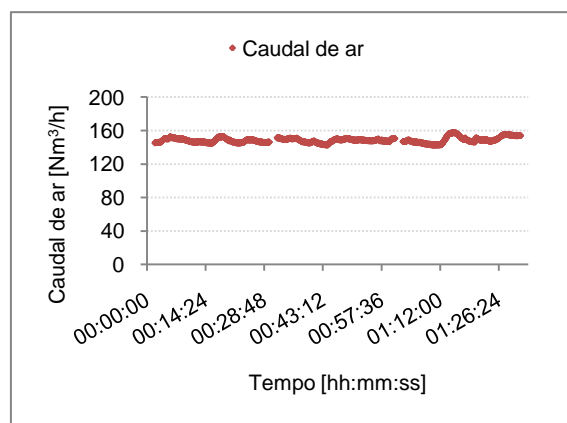
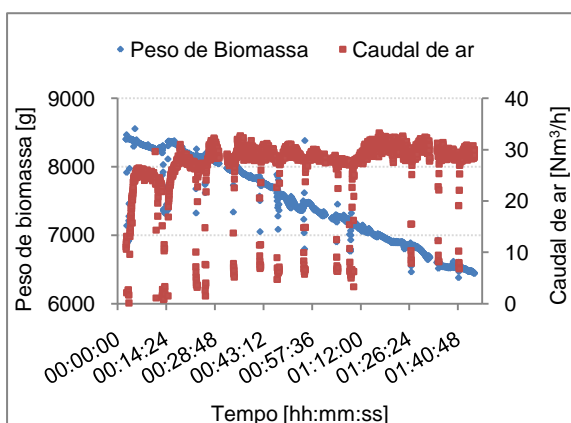
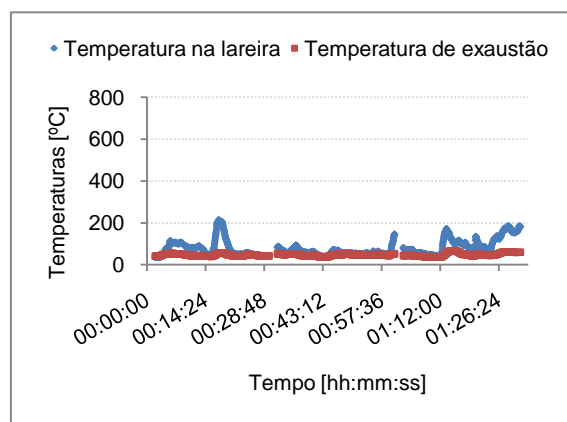


Figura 3.4 - Evolução temporal da concentração de CO, CO₂ e O₂ e das condições de operação observadas durante a combustão duma carga de biomassa com início a frio, para a oliveira, no fogão e na lareira.

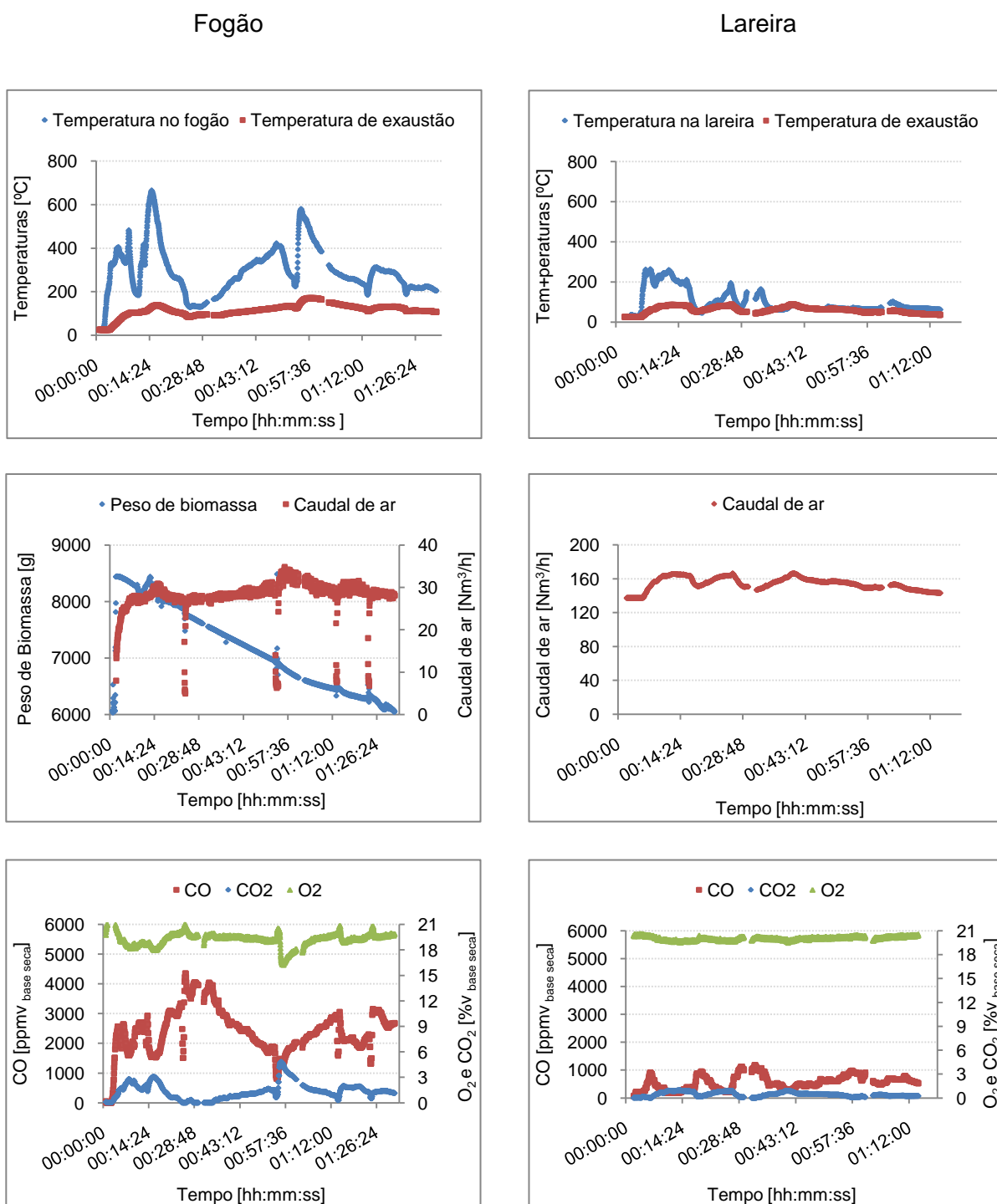
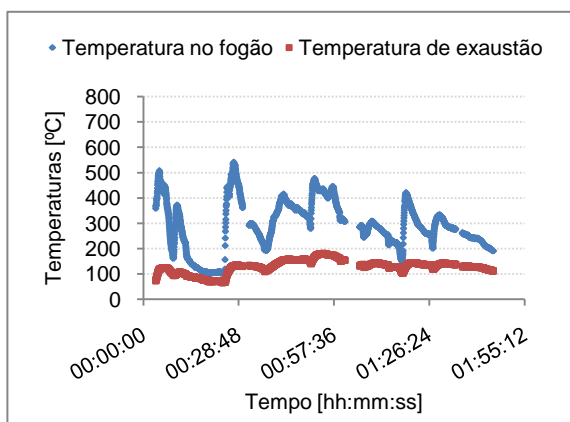


Figura 3.5 - Evolução temporal da concentração de CO, CO₂ e O₂ e das condições de operação observadas durante a combustão duma carga de biomassa com início a frio, para o eucalipto, no fogão e na lareira.

Fogão



Lareira

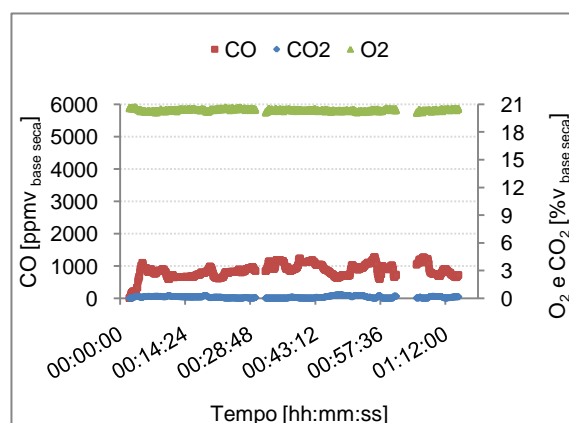
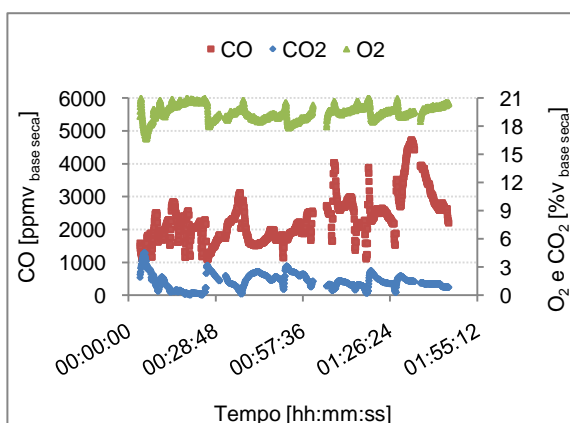
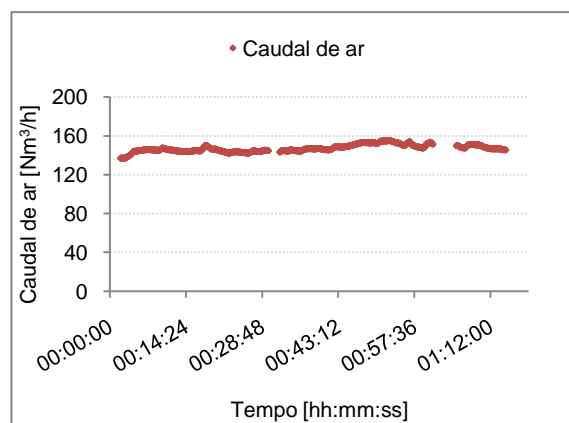
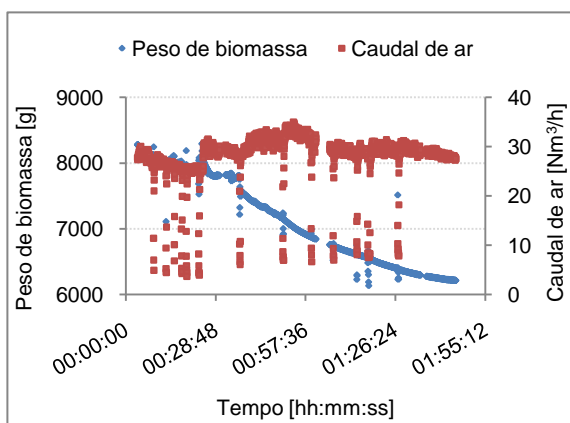
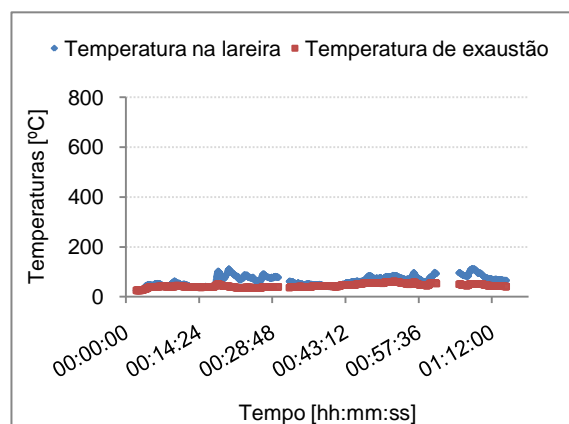
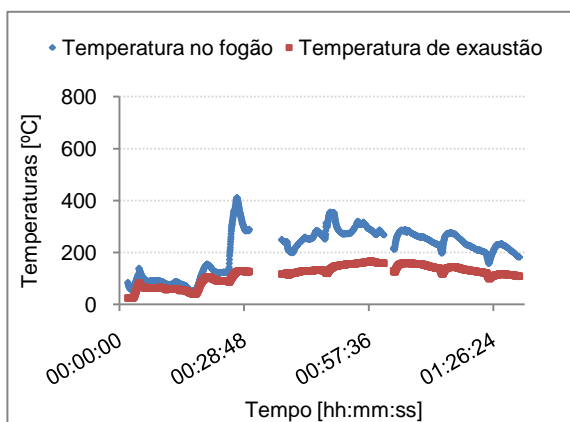


Figura 3.6 - Evolução temporal da concentração de CO, CO₂ e O₂ e das condições de operação observadas durante a combustão duma carga de biomassa com início a frio, para o sobreiro, no fogão e na lareira.

Fogão



Lareira

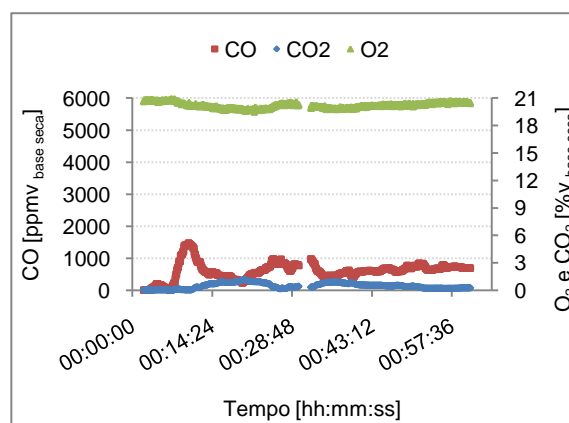
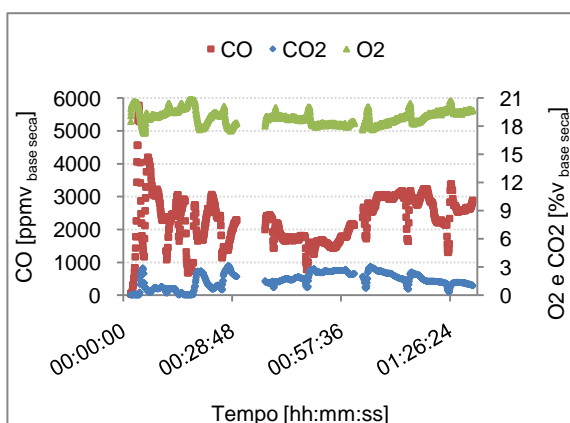
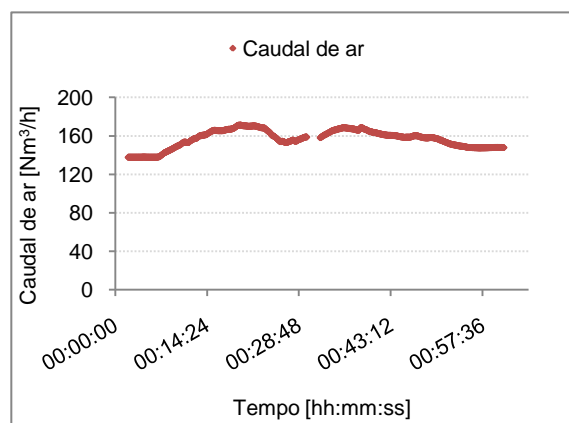
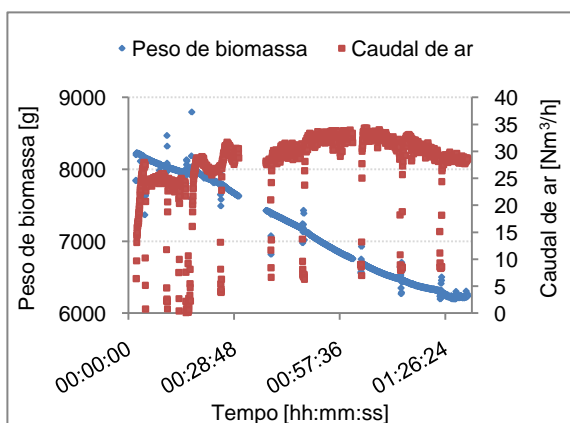
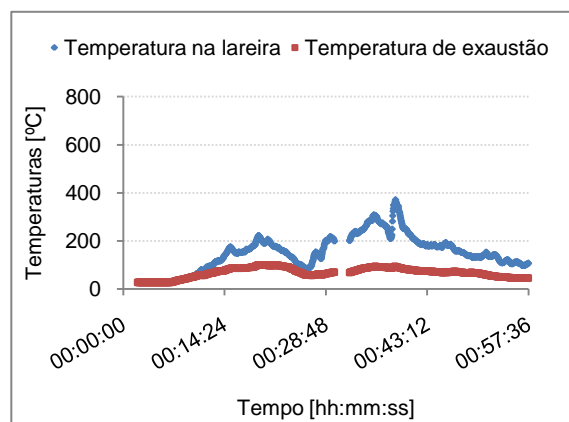
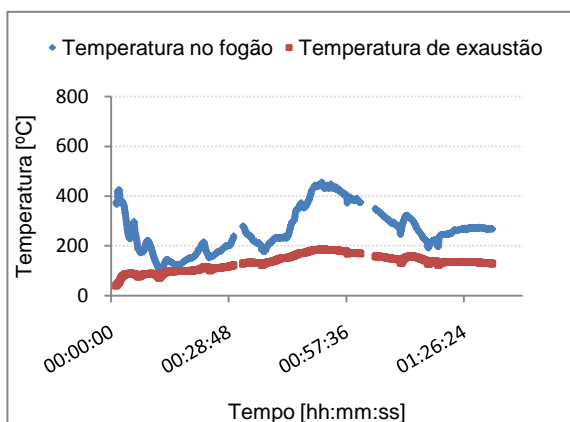


Figura 3.7 - Evolução temporal da concentração de CO, CO₂ e O₂ e das condições de operação observadas durante a combustão duma carga de biomassa com início a frio, para o carvalho, no fogão e na lareira.

Fogão



Lareira

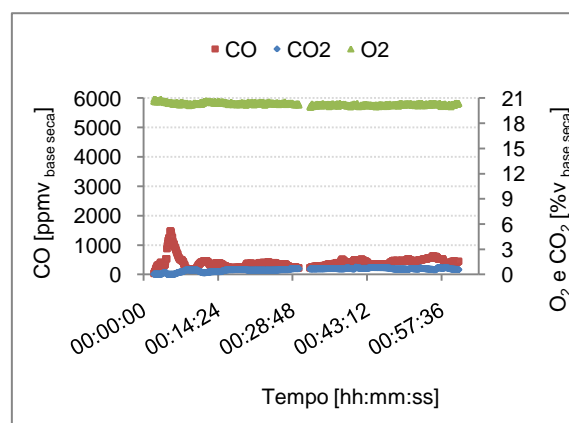
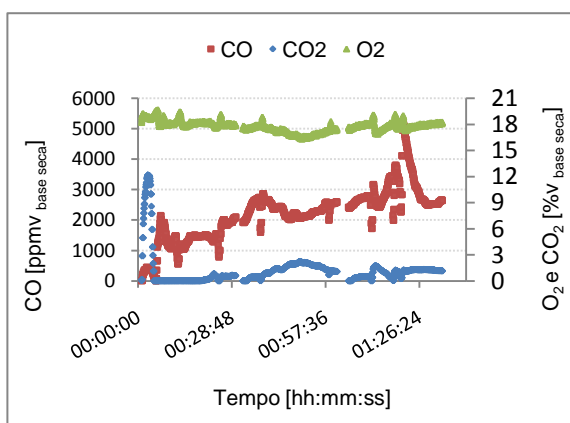
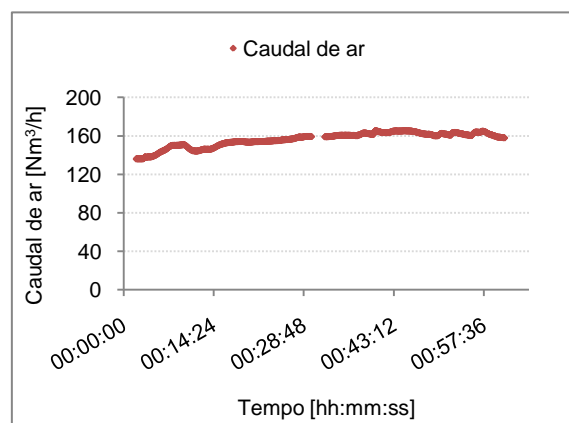
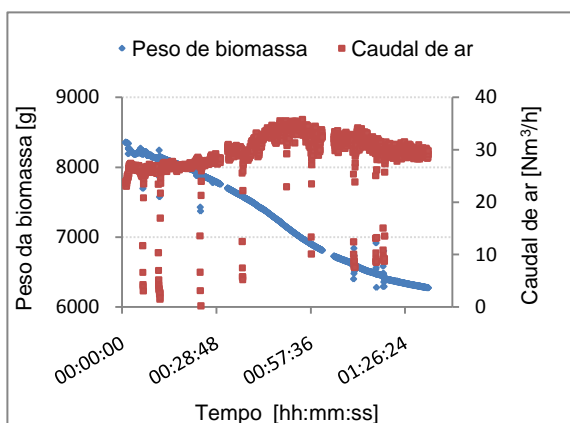
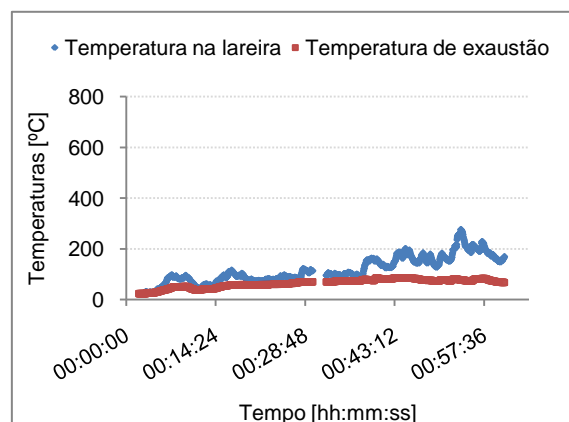


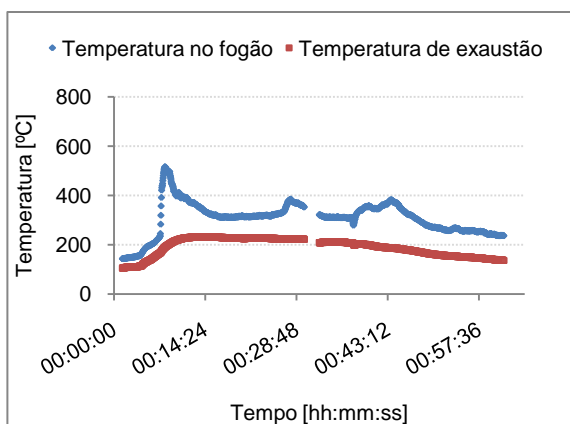
Figura 3.8 - Evolução temporal da concentração de CO, CO₂ e O₂ e das condições de operação observadas durante a combustão duma carga de biomassa com início a frio, para os briquetes, no fogão e na lareira.

3.1.2 Ensaio experimentais com início a quente

A temperatura na câmara de combustão (fogão ou lareira), durante os ensaios de combustão com início a quente para o pinheiro (Figura 3.9), a azinheira (Figura 3.11), a oliveira (Figura 3.12), o eucalipto (Figura 3.13), o carvalho (Figura 3.15) e os briquetes (Figura 3.16) apresenta valores médios mais elevados no fogão do que na lareira. A acácia constitui uma excepção (Figura 3.10), tal como foi observado no ensaio com início a frio. No caso do sobreiro (Figura 3.14), os valores de temperaturas são semelhantes em ambos os sistemas de combustão. O caudal de ar admitido à câmara de combustão apresenta, na generalidade dos ensaios, valores da ordem dos $35 \text{ Nm}^3 \text{ h}^{-1}$ e $160 \text{ Nm}^3 \text{ h}^{-1}$, no fogão e na lareira, respectivamente. No fogão, o consumo de uma carga de biomassa, (1,9 kg a 2,2 kg) decorre durante uma hora a uma hora e meia. No caso da lareira, as experiências de combustão apresentam uma duração que vai desde os quarenta e cinco minutos a uma hora, tempo necessário para a queima de cerca de 2 kg de biomassa.

As concentrações de CO e CO₂ na exaustão da lareira são inferiores às observadas na exaustão do fogão. As diferenças resultam do facto do efluente gasoso da lareira ser bastante mais diluído do que o do fogão. A combustão de biomassa na lareira ocorre com maior excesso de ar do que no fogão.

Fogão



Lareira

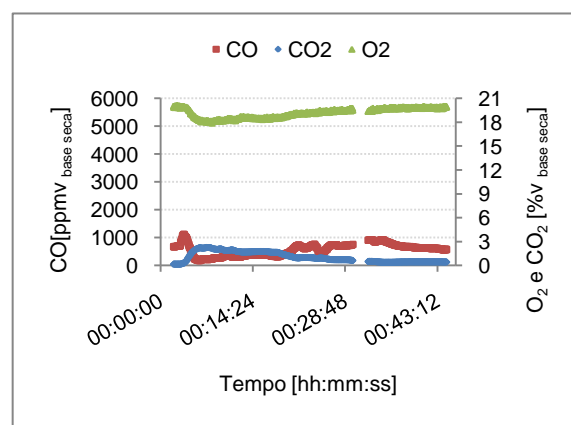
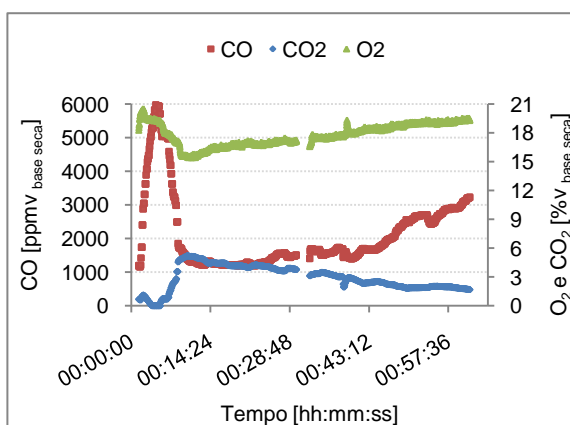
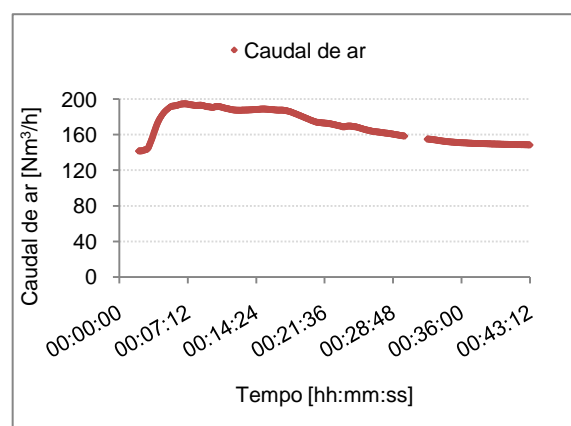
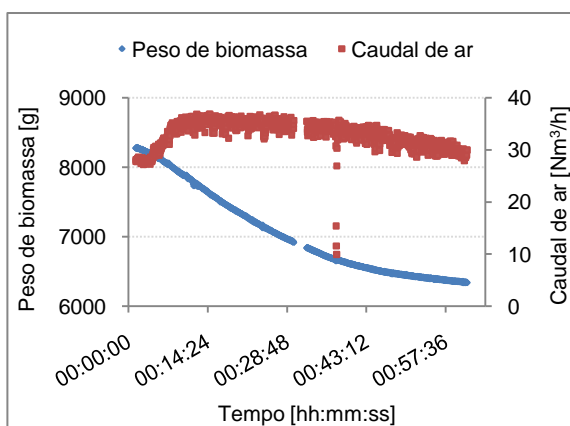
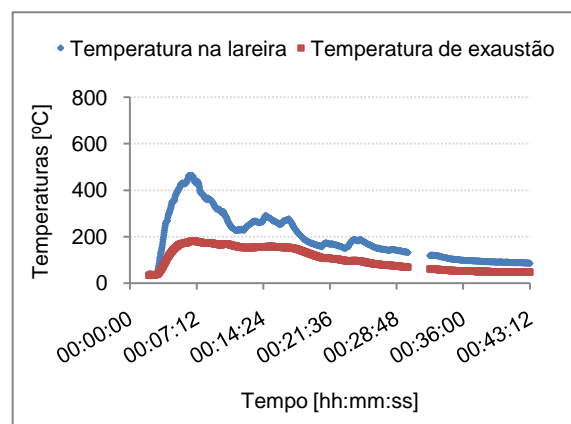
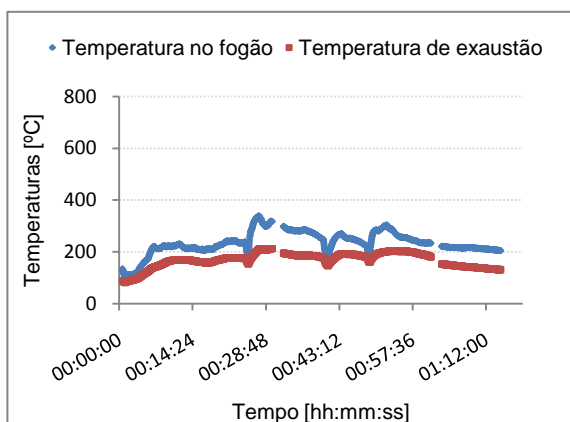


Figura 3.9 - Evolução temporal da concentração de CO, CO₂ e O₂ e das condições de operação observadas durante a combustão duma carga de biomassa com início a quente, para o pinheiro bravo, no fogão e na lareira.

Fogão



Lareira

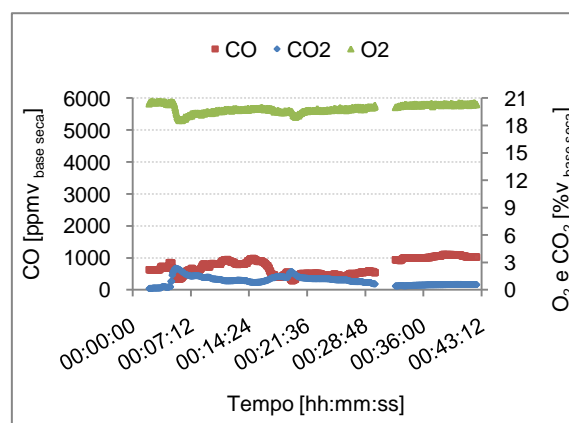
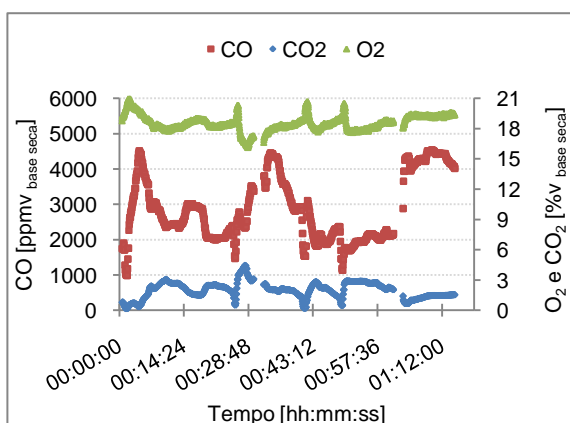
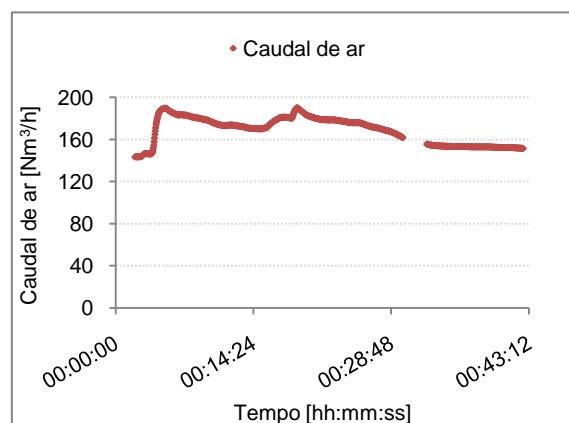
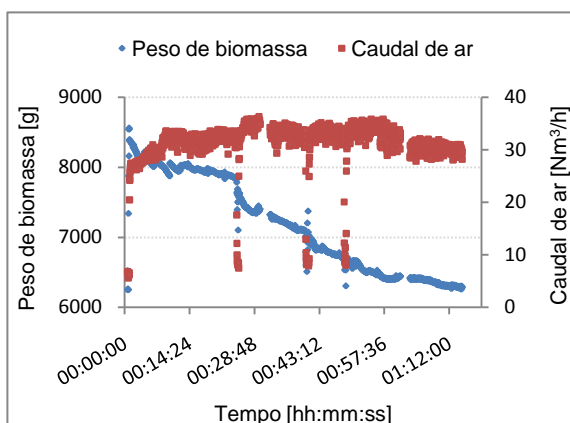
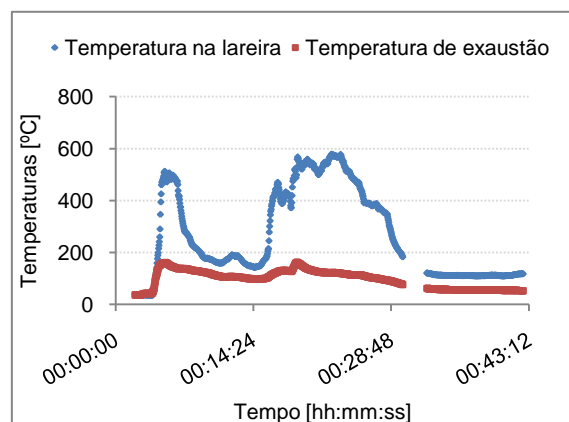


Figura 3.10 - Evolução temporal da concentração de CO, CO₂ e O₂ e das condições de operação observadas durante a combustão duma carga de biomassa com início a quente, para a acácia, no fogão e na lareira.

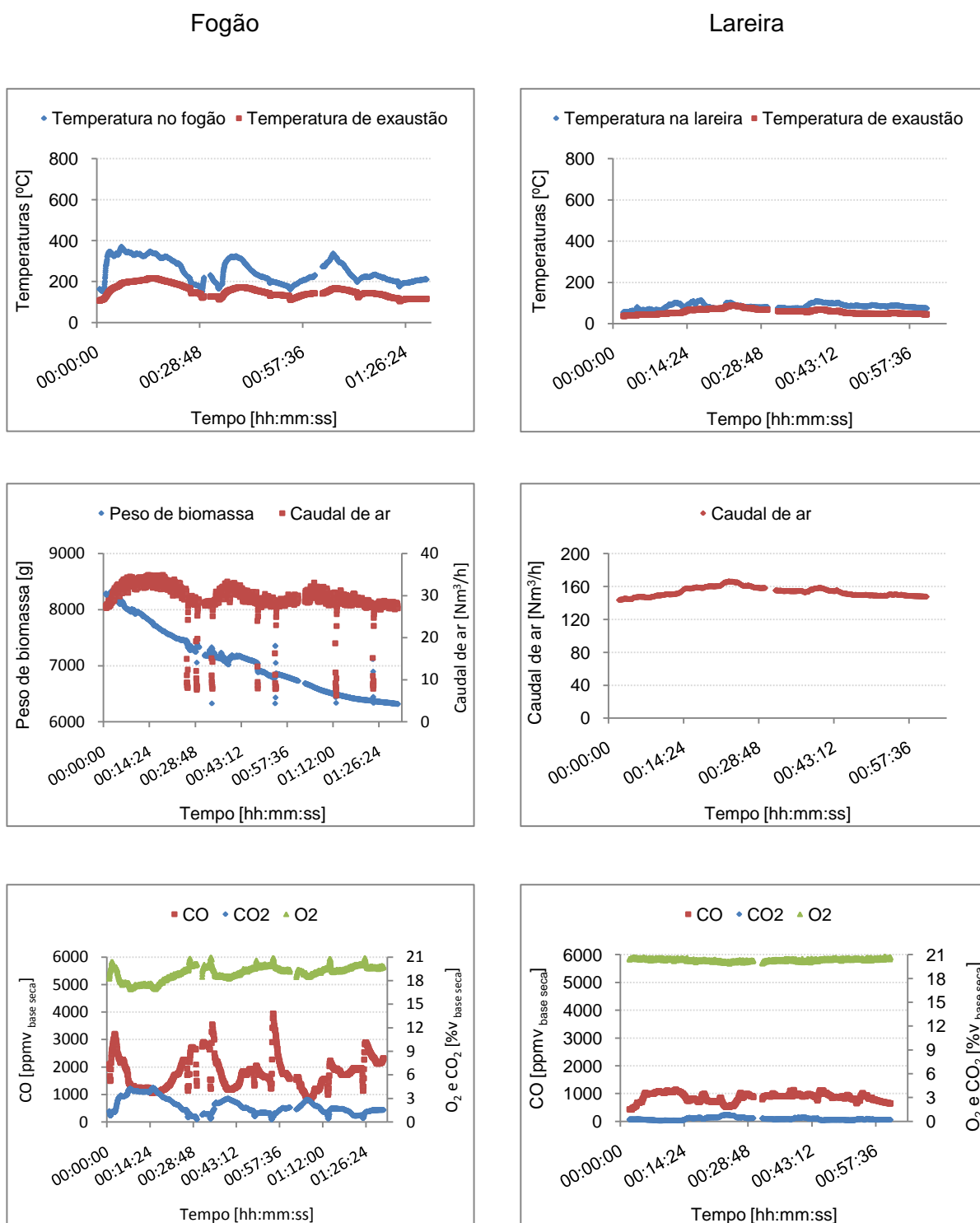
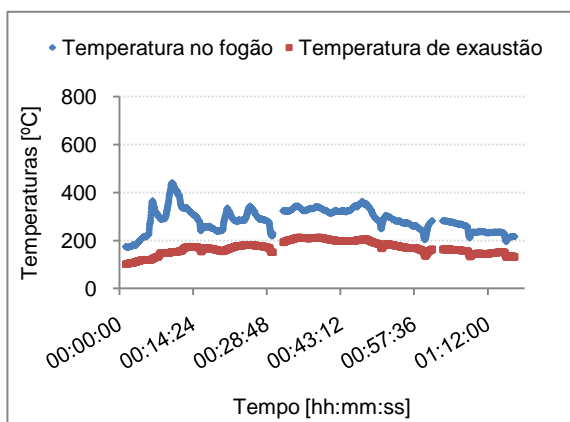


Figura 3.11 - Evolução temporal da concentração de CO, CO₂ e O₂ e das condições de operação observadas durante a combustão duma carga de biomassa com início a quente, para a azinheira, no fogão e na lareira.

Fogão



Lareira

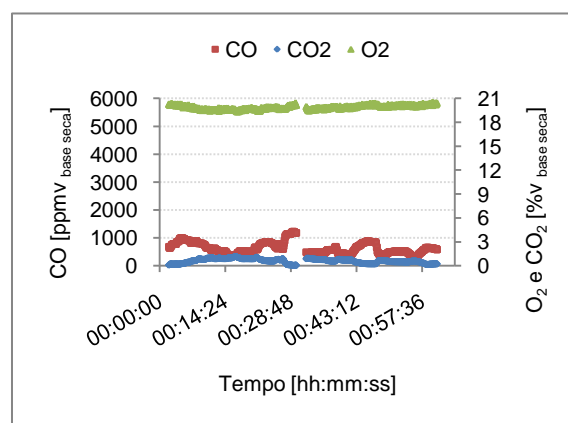
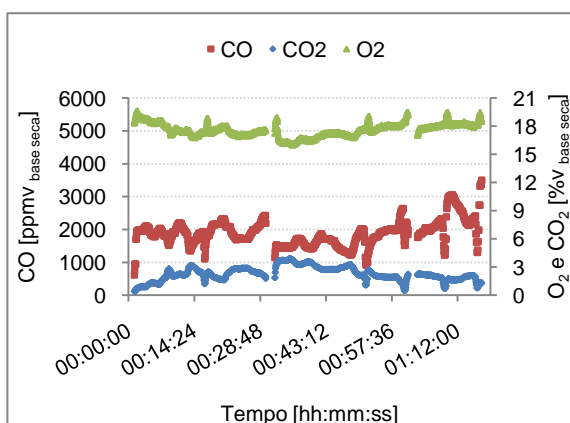
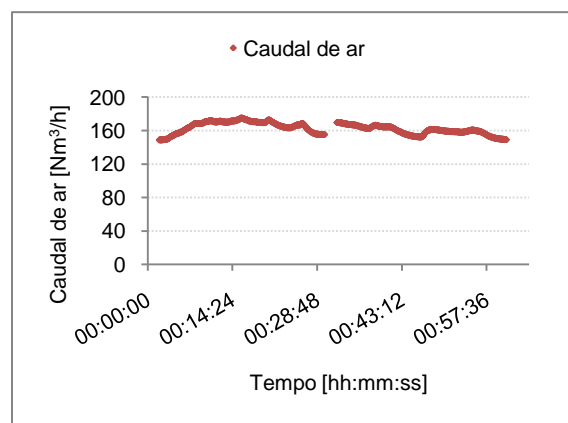
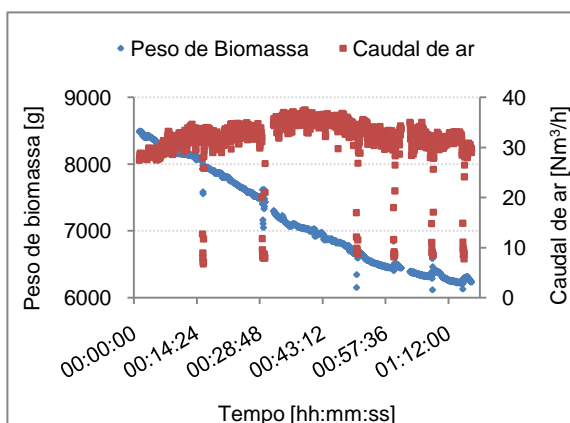
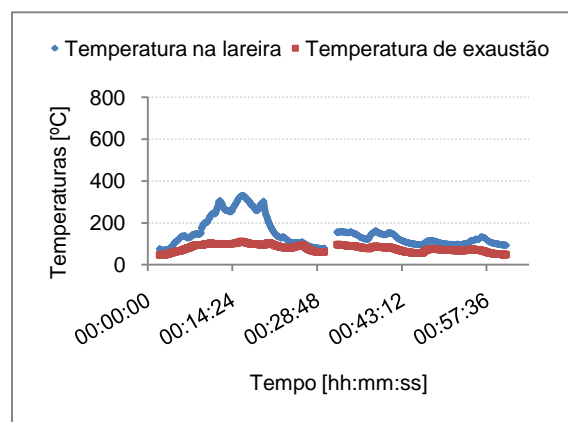


Figura 3.12 - Evolução temporal da concentração de CO, CO₂ e O₂ e das condições de operação observadas durante a combustão duma carga de biomassa com início a quente, para a oliveira, no fogão e na lareira.

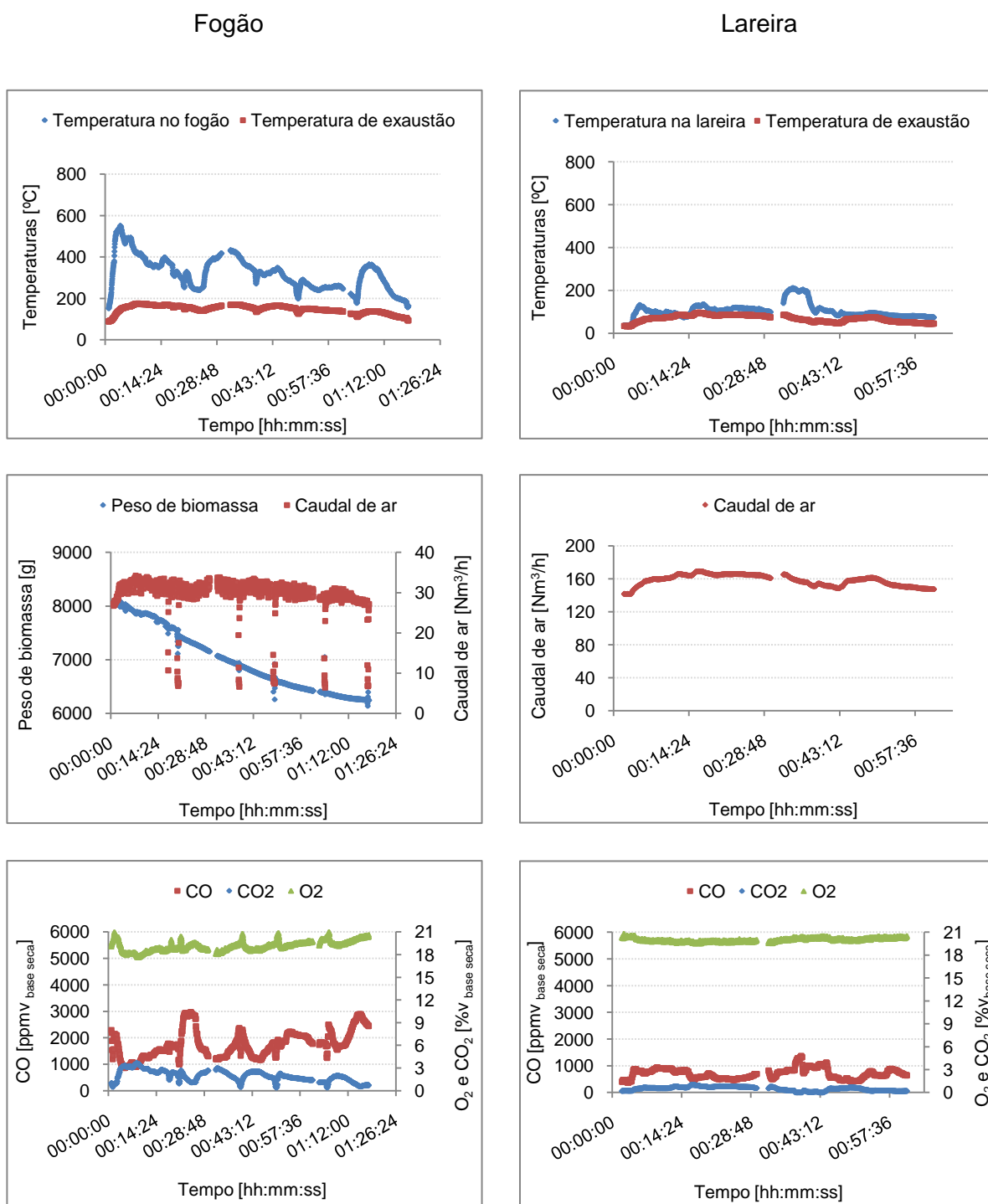


Figura 3.13 - Evolução temporal da concentração de CO, CO₂ e O₂ e das condições de operação observadas durante a combustão duma carga de biomassa com início a quente, para o eucalipto, no fogão e na lareira.

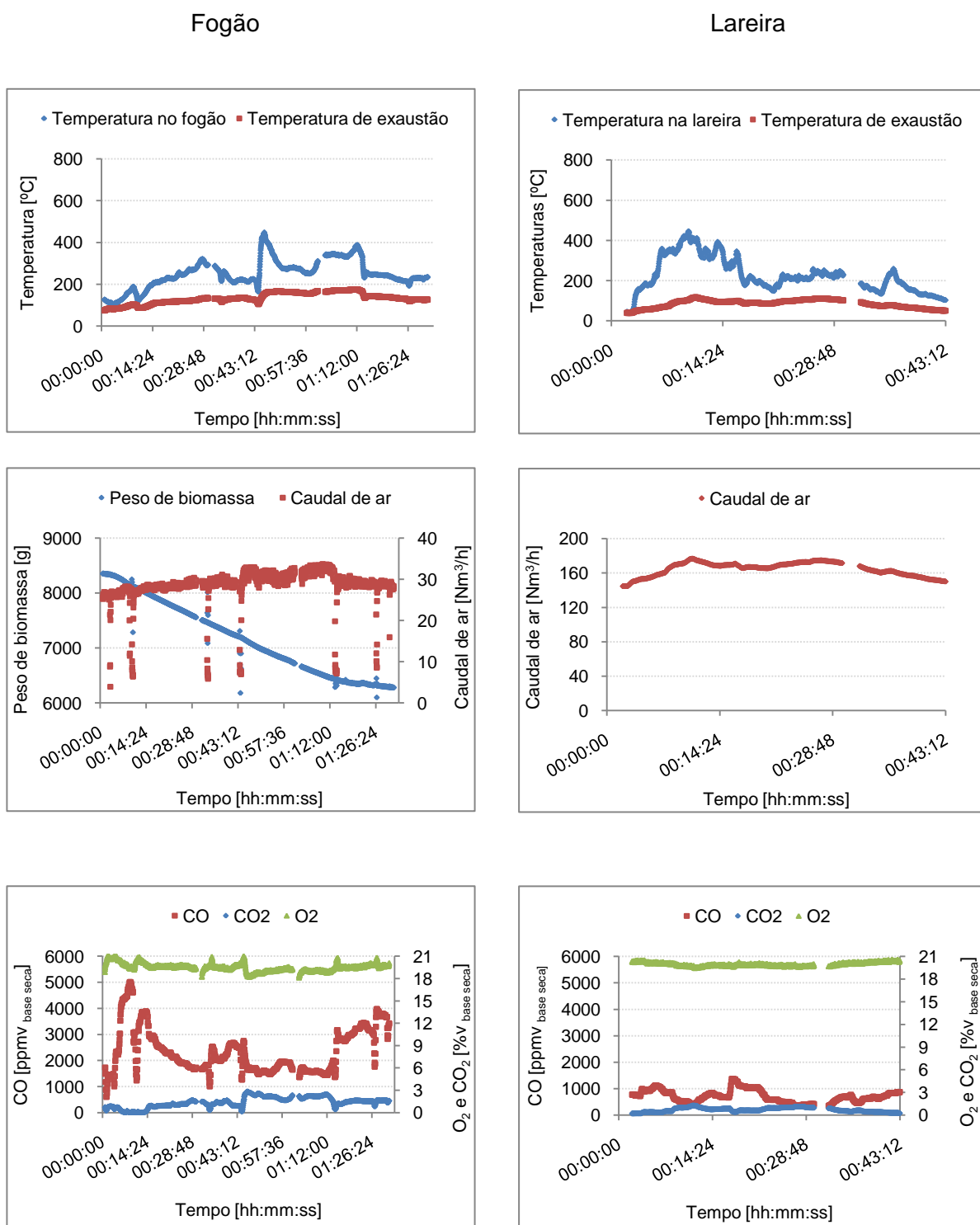


Figura 3.14 - Evolução temporal da concentração de CO, CO₂ e O₂ e das condições de operação observadas durante a combustão duma carga de biomassa com início a quente, para o sobreiro, no fogão e na lareira.

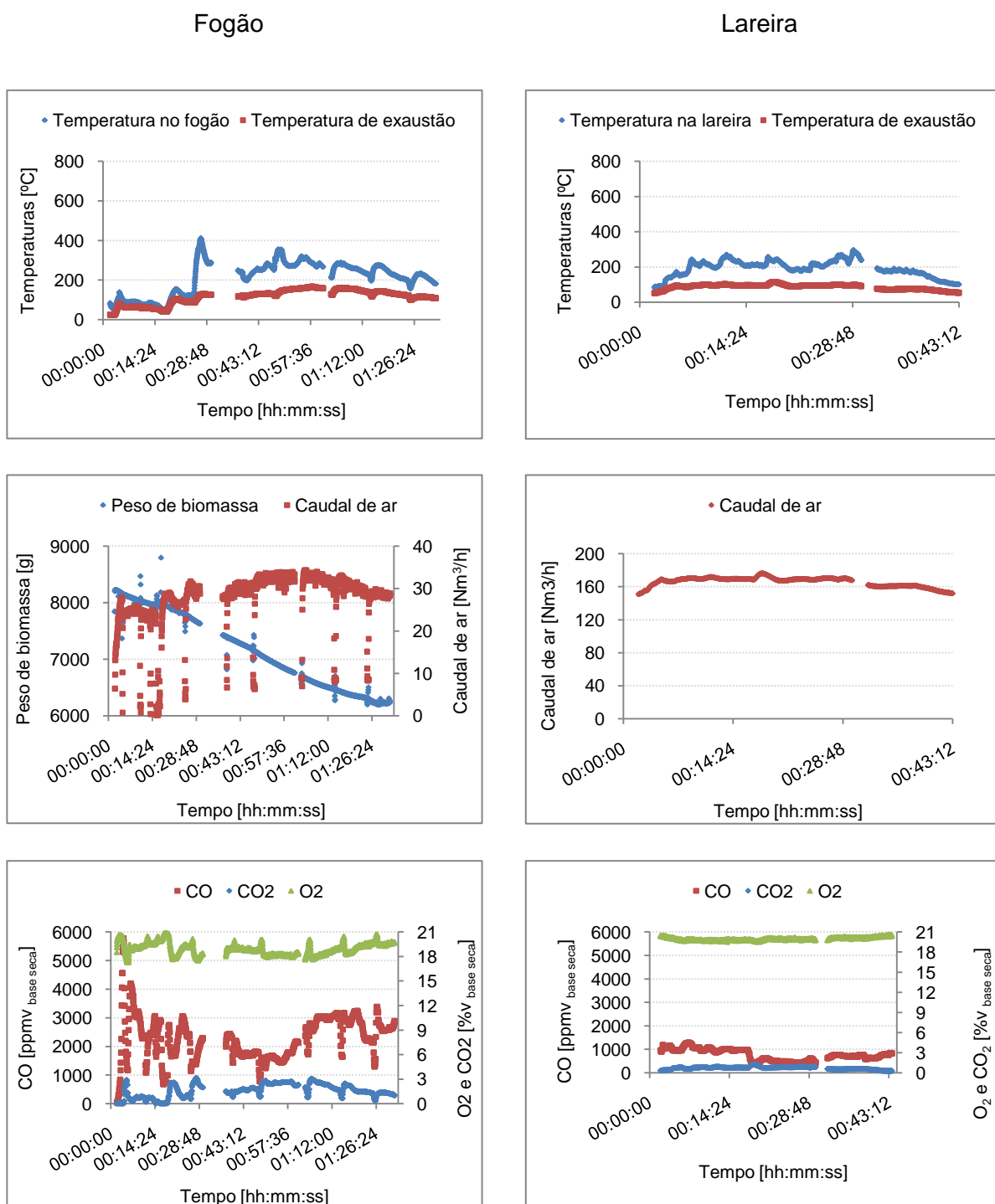


Figura 3.15 - Evolução temporal da concentração de CO, CO₂ e O₂ e das condições de operação observadas durante a combustão duma carga de biomassa com início a quente, para o carvalho, no fogão e na lareira.

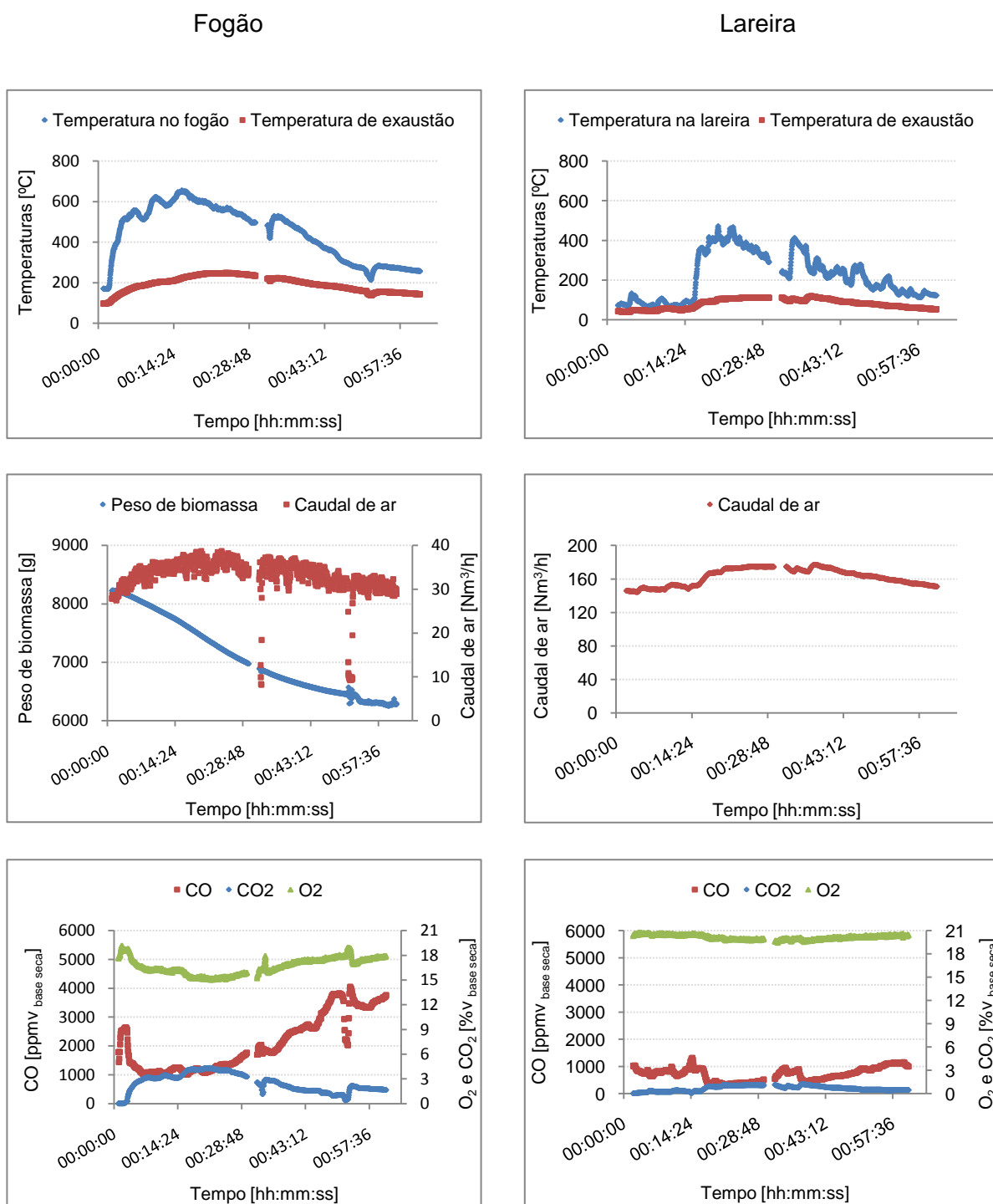


Figura 3.16 - Evolução temporal da concentração de CO, CO₂ e O₂ e das condições de operação observadas durante a combustão duma carga de biomassa com início a quente, para os briquetes, no fogão e na lareira.

3.2 Factores de emissão

Os factores de emissão foram calculados tendo em conta as condições de operação e as concentrações de CO, CO₂ e das partículas (PM_{2,5}) nos gases de exaustão resultantes da combustão de cargas de biomassa na lareira e no fogão. Os factores de emissão de OC e EC foram obtidos com base nos resultados de determinação da fracção carbonácea das partículas amostradas na exaustão dos dois sistemas de queima doméstica.

Os valores dos factores de emissão para o CO (Figura 3.17) são, em geral, superiores para a lareira. Nos ensaios com início a quente, a diferença entre os valores obtidos para a lareira e para o fogão acentua-se, excepto nas experiências utilizando sobreiro e carvalho.

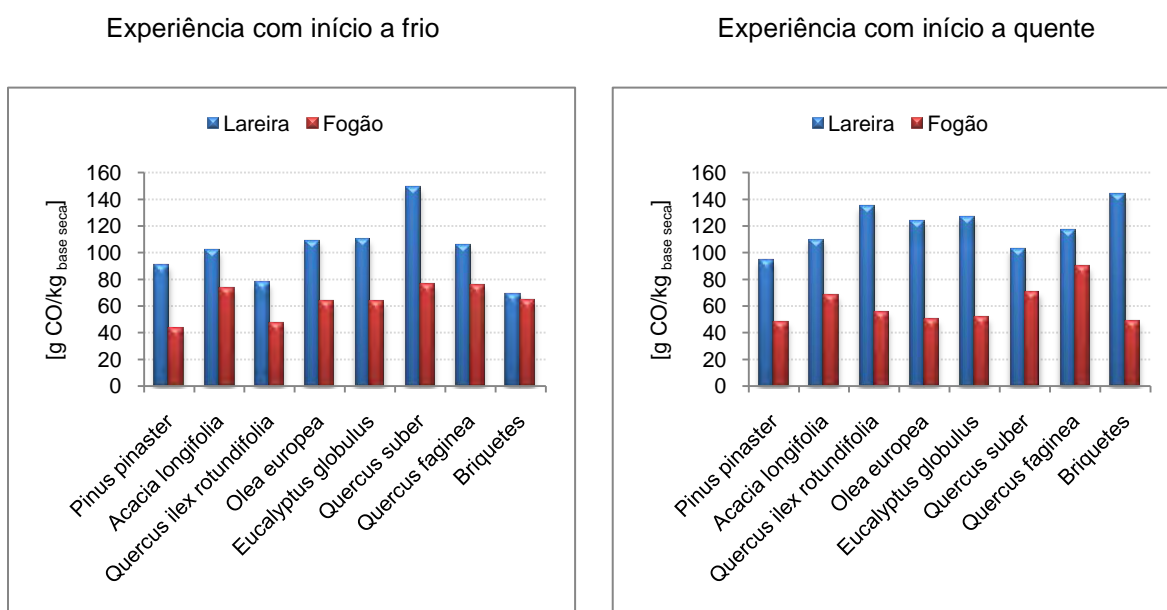


Figura 3.17 – Factores de emissão para o CO obtidos para a combustão dos diversos tipos de biomassa, nas experiências com início a frio e com início a quente.

Na generalidade das experiências, observaram-se factores de emissão de CO₂ mais baixos no ensaio com início a frio em comparação com os ensaios com início a quente (Figura 3.18). Isto deve-se provavelmente à obtenção de condições de combustão da biomassa mais eficientes nas experiências com início a quente. À semelhança do verificado para os restantes poluentes (CO, PM_{2,5}, EC e OC), os factores de emissão do

CO₂ são, em geral, superiores para os ensaios de combustão realizados na lareira. Os ensaios com início a frio, utilizando o sobreiro e os ensaios com início a quente, utilizando a azinheira, constituem uma excepção, uma vez que se verifica um factor de emissão superior no fogão comparativamente com a lareira.

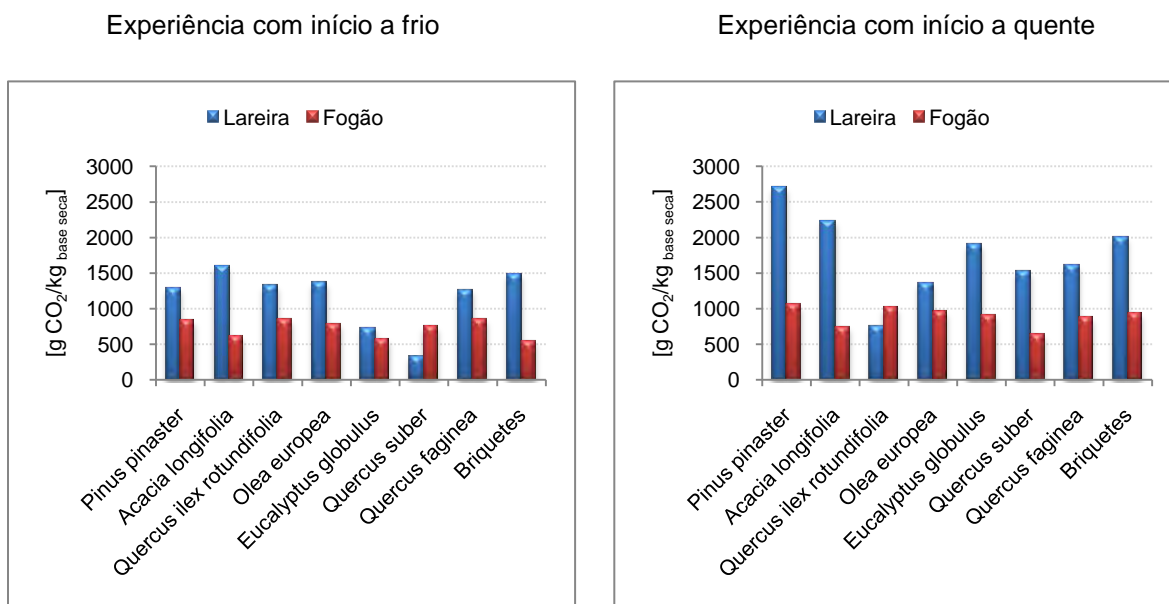


Figura 3.18 - Factores de emissão para o CO₂, obtidos para a combustão dos diversos tipos de biomassa, nas experiências com início a frio e com início a quente.

Nas experiências de combustão com início a frio observam-se valores mais elevados do factor de emissão de partículas relativamente aos obtidos nas experiências com início a quente (Figura 3.19). Segundo Schmidl *et al.* (2008), o processo de combustão não se executa sob condições estacionárias. Há uma emissão de inqueimados inicial relativamente mais alta, com a duração de poucos minutos, seguindo-se um período de maior temperatura de combustão com menos emissões.

Na maioria dos ensaios, o factor de emissão de partículas é mais elevado nos ensaios realizados na lareira. As diferenças mais significativas entre os dois sistemas de queima a nível de emissão de partículas registam-se para o sobreiro, no caso dos ensaios com início a frio, e a azinheira e os briquetes, no caso dos ensaios com início a quente. Nas experiências com início a frio utilizando o sobreiro obteve-se um factor de emissão para a lareira aproximadamente 3 vezes superior ao do fogão (Figura 3.19). Nas experiências com início a quente realizadas na lareira para a azinheira e os briquetes, verifica-se uma

variação do factor de emissão de $PM_{2,5}$ mais elevada (Figura 3.19), de 4 e de 5,6 vezes, respectivamente. Os investigadores americanos Fine *et al.* (2001, 2002, 2004) também obtiveram factores de emissão mais elevados para lareiras ($1,4 - 10,2 \text{ g}_{PM_{2,5}}/\text{kg}_{\text{base seca}}$) do que para fogão ($0,8 - 2,9 \text{ g}_{PM_{2,5}}/\text{kg}_{\text{base seca}}$), embora tenham queimado espécies lenhosas diferentes.

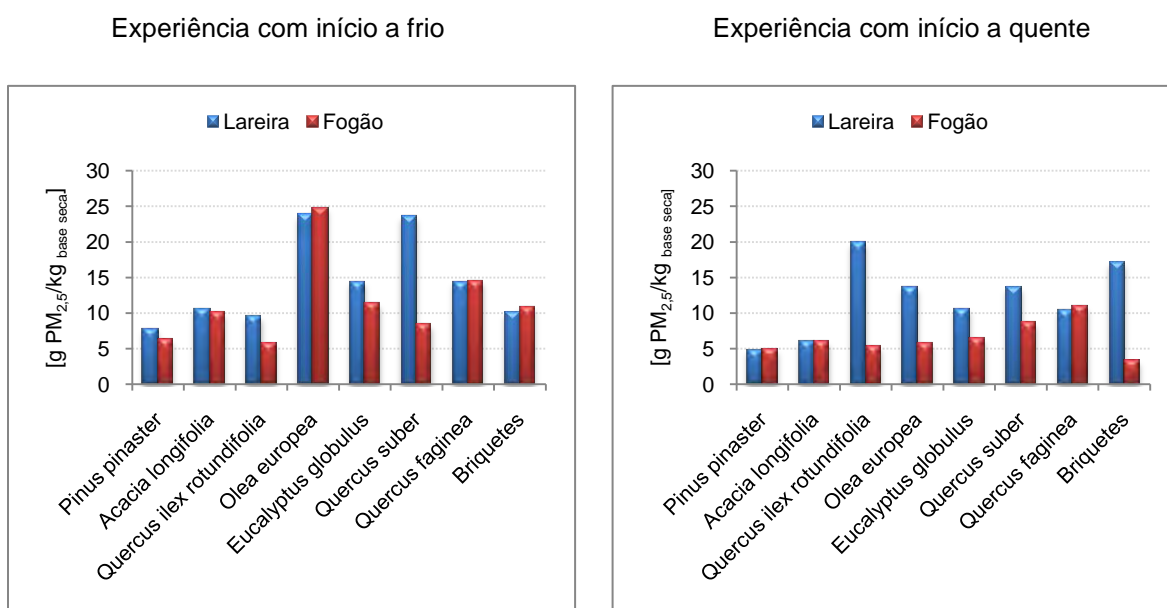


Figura 3.19 - Factores de emissão para as partículas ($PM_{2,5}$) obtidos para a combustão dos diversos tipos de biomassa, nas experiências com início a frio e com início a quente.

O factor de emissão de OC, à semelhança do observado para as partículas, é mais elevado na fase de arranque da queima (Figura 3.20). Para as experiências de combustão da azinheira, do sobreiro e do carvalho com início a frio, na lareira, foram obtidos factores de emissão mais elevados comparativamente com o observado para o fogão. De realçar, nestas experiências, que os factores de emissão de OC para a oliveira e o eucalipto foram ligeiramente superiores no fogão. Nas experiências na lareira com início a quente, utilizando a azinheira, a oliveira, o sobreiro e os briquetes, observaram-se valores de emissão bastantes superiores aos medidos no fogão.

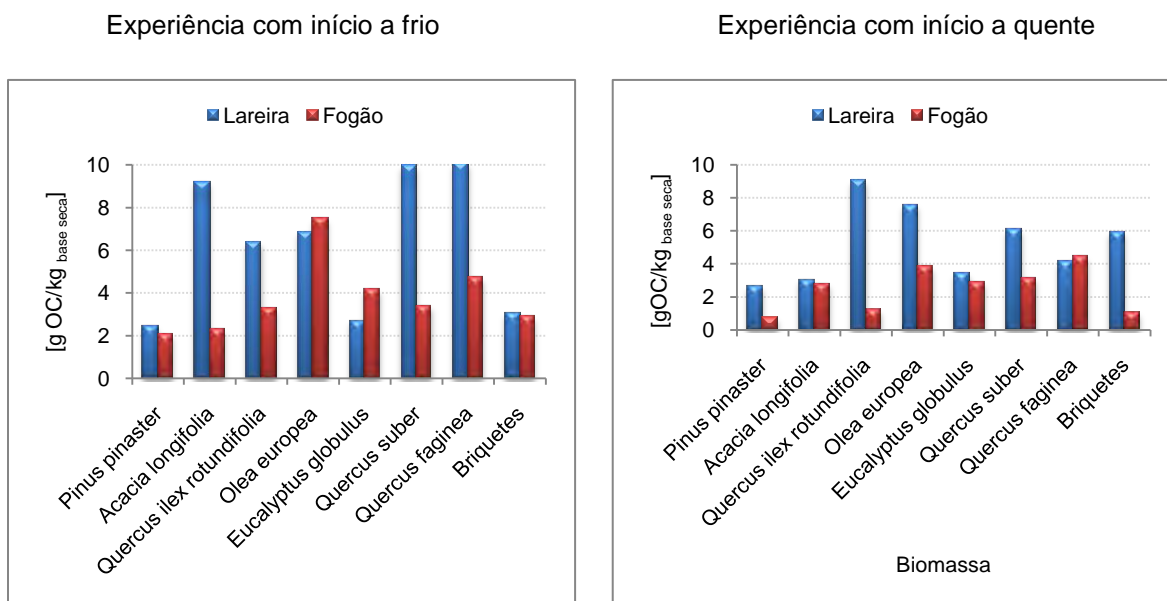
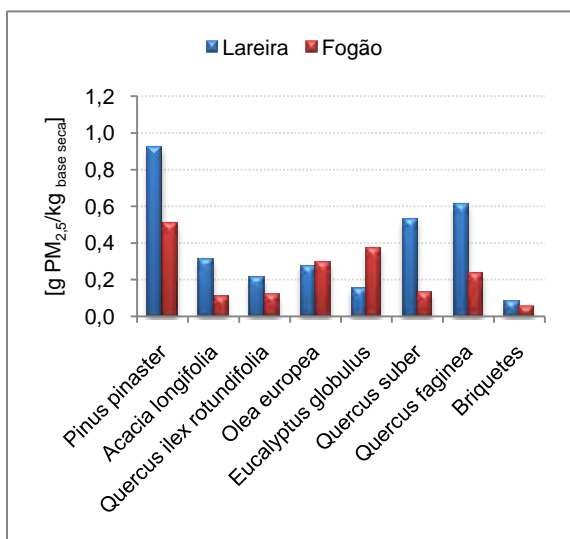


Figura 3.20 – Factores de emissão para o OC, obtidos para a combustão dos diversos tipos de biomassa, nas experiências com início a frio e com início a quente.

Ao contrário do que se verifica para o OC e as partículas, os factores de emissão de EC são superiores nos ensaios com início a quente (Figura 3.21). Nos ensaios com início a frio, destaca-se a queima de pinheiro com factores de emissão de EC elevados. Contrariamente, aos ensaios de queima com briquetes corresponderam factores de emissão relativamente baixos. É de referir ainda que a queima de oliveira e eucalipto no fogão produziu emissões de EC mais elevadas do que as observadas na lareira nos ensaios com início a frio. Os ensaios com pinheiro, sobreiro, acácia, da azinheira e oliveira apresentam factores de emissão de EC na lareira bastantes superiores aos obtidos nos ensaios do fogão com início a quente. Nos ensaios com eucalipto, carvalho e briquetes, as variações nos factores de emissão para os dois sistemas de combustão são pouco acentuadas.

Experiência com início a frio



Experiência com início a quente

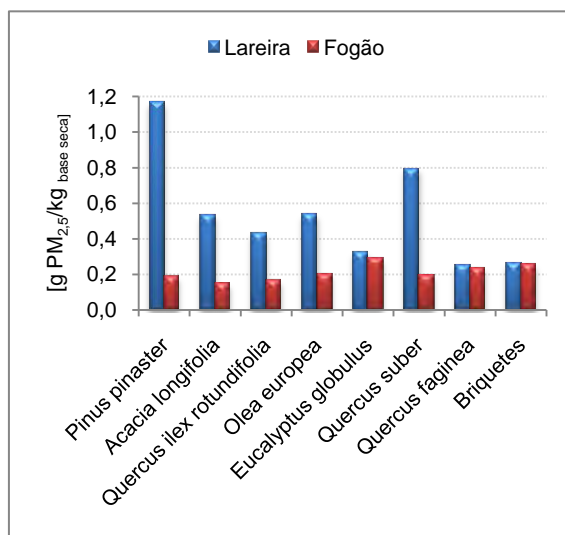


Figura 3.21 - Factores de emissão para o EC obtidos para a combustão dos diversos tipos de biomassa, nas experiências com início a frio e com início a quente.

3.3 Razão entre a concentração de constituintes carbonosos

Verifica-se que a matéria carbonácea representa, em geral, 40 a 52% da massa de matéria particulada emitida durante a combustão de biomassa no fogão e na lareira, independentemente da espécie lenhosa queimada (Tabela 3.1). No estudo realizado por Schimidl *et al.* (2008) para PM₁₀ utilizando outros tipos de biomassa, obteve-se uma percentagem superior, na ordem dos 63,7 a 74,3 %. O pinheiro, a única gimnospérmica entre todas as espécies queimadas, destaca-se como a biomassa com maior emissão de EC quer no fogão, quer na lareira. As elevadas emissões de EC para esta espécie contribuíram para o rácio OC/EC mais baixo entre todos os medidos. No extremo oposto, situam-se as emissões dos briquetes, com os valores de OC/EC mais elevados.

Tabela 3.1 – Razão entre concentrações de compostos carbonosos presentes na fase particulada.

Sistema de combustão	Biomassa	Ensaio com início a frio				Ensaio com início a quente			
		OC/EC	TC/PM (% m/m)	EC/PM (% m/m)	OC/PM (% m/m)	OC/EC	TC/PM (% m/m)	EC/PM (% m/m)	OC/PM (% m/m)
Fogão	<i>Pinus pinaster</i>	4	46	9	37	4	46	9	36
	<i>Acacia longifolia</i>	21	46	2	44	19	43	2	40
	<i>Quercus ilex rotundifolia</i>	27	48	2	46	7	49	6	43
	<i>Olea europea</i>	25	47	2	45	19	51	3	48
	<i>Eucalyptus globulus</i>	11	50	4	46	10	50	4	45
	<i>Quercus suber</i>	26	52	2	50	16	51	3	48
	<i>Quercus faginea</i>	20	46	2	44	19	46	2	44
	Briquetes	53	44	1	43	4	38	8	30
Lareira	<i>Pinus pinaster</i>	3	50	14	36	2	55	17	38
	<i>Acacia longifolia</i>	29	49	2	48	6	39	6	33
	<i>Quercus ilex rotundifolia</i>	29	49	2	47	21	49	2	47
	<i>Olea europea</i>	18	21	1	20	11	39	3	36
	<i>Eucalyptus globulus</i>	25	49	2	47	14	50	3	47
	<i>Quercus suber</i>	19	51	3	48	8	49	6	43
	<i>Quercus faginea</i>	16	46	3	43	16	44	3	42
	Briquetes	35	39	1	38	23	41	2	39

CT – Carbono Total e PM – Massa de Partículas (PM_{2,5}).

4 Conclusões

Os resultados obtidos com este estudo permitiram a concretização dos principais objectivos previstos. Os esforços da investigação foram direccionados para a amostragem de partículas finas e análise de composição gasosa de modo a obter os factores de emissão de $PM_{2,5}$, CO, CO_2 , EC e OC durante a combustão de diferentes tipos de biomassa numa lareira e num fogão.

O objectivo de obter uma representação dos factores de emissões para as espécies mais utilizadas na combustão doméstica em Portugal foi conseguido, tendo-se obtido valores característicos para o pinheiro bravo, azinheira, sobreiro, carvalho, oliveira, briquetes, eucalipto e acácia. Em geral, não se verificaram diferenças muito significativas entre a composição dos efluentes gasosos resultantes da queima das várias espécies lenhosas, apesar de estas registarem diferentes comportamentos durante o processo de combustão.

A realização de ensaios experimentais numa lareira e num fogão (recuperador de calor) permitiu comparar as emissões da combustão da biomassa nos dois sistemas domésticos característicos da realidade nacional. Em geral, foram obtidos factores de emissão de CO, CO_2 , OC, EC e $PM_{2,5}$ mais elevados na lareira relativamente ao fogão. As dificuldades operatórias sentidas nos ensaios de queima na lareira permitiram identificar as condições experimentais que deverão ser objecto de um maior nível de controlo em trabalhos futuros.

De modo a verificar se os factores de emissão variam com a fase de combustão, foram realizados dois tipos de testes: i) amostragem de emissões durante a fase de ignição e arranque, designando-se por ensaios com início a frio e ii) amostragem de emissões durante a fase de combustão auto-sustentada, designando-se por ensaios com início a quente. Concluiu-se que é possível obter condições de combustão mais eficientes nos ensaios iniciados com uma temperatura a rondar os 100°C, no caso do fogão, e 30 a 50°C, no caso da lareira. Estas condições permitiram obter emissões de CO, CO_2 , OC, EC e $PM_{2,5}$ mais baixas nas experiências efectuadas. De notar que ocorreram algumas dificuldades em promover a combustão da oliveira e da acácia nos ensaios realizados com início a frio.

Os factores de emissão de $PM_{2,5}$ obtidos neste estudo situam-se na gama de valores determinados para a queima doméstica de espécies lenhosas dos Estados Unidos, onde também se observou uma maior carga poluente em sistemas de lareira aberta comparativamente à queima em recuperadores de calor. A quantificação das emissões de PM_{10} resultantes da combustão, num fogão, de espécies lenhosas austríacas conduziu a percentagens mássicas de carbono total (60 – 75%) superiores às obtidas neste estudo (40 – 52%).

O trabalho desenvolvido é considerado inovador, uma vez que, tal como para a generalidade dos países da Europa, não existem factores de emissão característicos da combustão de biomassa em sistemas domésticos (lareiras e fogões) típicos de Portugal e para as espécies lenhosas representativas da floresta nacional. Os valores obtidos neste estudo constituem um contributo para a melhoria dos inventários de emissão existentes e para a aplicação de modelos no receptor para quantificação das fontes contributivas para a composição química de amostras de partículas ambientais.

Bibliografia

- Alves, C., 2008. Characterisation of solvent extractable organic constituents in atmospheric particulate matter: an overview. *Ann. Braz. Acad. Sci.* 80: 21-82.
- Alves, C., Pio, C., Carvalho, A. e Santos, C. 2006. Atmospheric carbonaceous aerosols over grasslands of central Europe and a Boreal forest. *Chemosphere* 63: 153-164.
- Arbex, Marcos Abdo, *et al.* Queima de biomassa e efeitos sobre a saúde, Artigo de Revisão; JBP. 30 (2), Março/Abril de 2004.
- Boman, C., Nordin, A., Westerholm, R., Pettersson, E. 2005. Evaluation of a constant volume sampling setup for residential biomass fired appliances – influence of dilution conditions on particulate and PAH emissions, *Energy Technology and Thermal Process Chemistry*, Umea University, Sweden.
- Cerqueira, M. A.; Pio, C. A., Afonso, J. V., Santos, C. N., 2004. Níveis de carbono particulado na precipitação: observações efectuadas em Aveiro durante o ano de 2003. Departamento de Ambiente e Ordenamento, Universidade de Aveiro
- Christian, T. J., Kleiss, B., Yokelson, R. J., Holzinger, R., Crutzen, P. J., Hao, W. M., Saharjo, B. H., Ward, D. E. (2003), Comprehensive laboratory measurements of biomass-burning emissions: 1. Emissions from Indonesian, African, and other fuels, *J. Geophys. Res.*, 108(D23), 4719, doi:10.1029/2003JD003704.
- Chung S. H. e Seinfeld J.H. 2002. Global distribution and climate forcing of carbonaceous aerosols. *J. Geophys. Res.* 107(D19), 4407, doi:10.1029/2001JD001397.
- Clarke, A., Willison, M., Zek, E., 1984: A comparison of urban and rural aerosol composition using dichotomous samplers. *Atmos. Environ.*, 18, 1767-1775.
- Core, J.E., Cooper, J.A., DeCesar, R.T., Houck, J.E., 1982. Residential wood combustion study. EPA 910/9-9-82-089a.
- Core, J.E., Cooper, J.A., Neulicht, R.M., 1984. Current and projected impacts of residential wood combustion on Pacific Northwest air quality. *J. Air Pollut. Control Assoc.* 34, 138–143.

- Danny, L. D. H. e Kaufmann R. K. 2002. Simultaneously constraining climate sensitivity and aerosol radiative forcing. *J. Climate* 15: 2837-2861.
- Dias, J. J. M. 2002. Utilização da biomassa: avaliação dos resíduos e utilização de pellets em caldeiras domésticas. MSc Thesis. Superior Technical Institute of the Technical University of Lisbon.
- Fine, P. M., Cass, G. R., Simoneit, B. R. T. (2001), Chemical characterization of fine particle emissions from fireplace combustion of woods grown in the northeastern United States. *Environ. Sci. Technol.*, 35(13), 2665-2675.
- Fine, P. M., Cass, G. R., Simoneit, B. R. T. (2002), Chemical characterization of fine particle emissions from fireplace combustion of woods grown in the southern United States. *Environ. Sci. Technol.*, 36(7), 1442-1551.
- Fine, P. M., Cass, G. R., Simoneit, B. R. T. (2004), Chemical characterization of fine particle emissions from the wood stove combustion of prevalent United States tree species. *Environ. Eng. Sci.*, 21, 705-721.
- Fuglestad, J. S., Berntsen, T. K., Godal, O., Sausen, R., Shine, K. P. e Skodvin, T. 2003. Metrics of climate change: assessing radiative forcing and emission indices. *Climatic Change* 58: 267–331.
- Gelencsér, A., May, D. Simpson, A. Sa´nchez-Ochoa, A. Kasper-Giebl, H. Puxbaum, A. Caseiro, C. Pio, and M. Legrand (2007), Source apportionment of PM_{2.5} organic aerosol over Europe: Primary/secondary, natural/anthropogenic, and fossil/biogenic origin, *J. Geophys. Res.*, 112, D23S04, doi:10.1029/2006JD008094.
- Gonçalves, Lina. Impacto da combustão doméstica na qualidade do ar. Tese de Mestrado. Departamento de Ambiente e Ordenamento. Universidade de Aveiro, 2008
- Hays, M. D., Geron, C. D., Linna, K. J., Smith, N. D. (2002), Speciation of gas-phase and fine particle emissions from burning of foliar fuels, *Environ. Sci. Technol.*, 36(11), 2281-2295.
- Hildemann, L. M., Markowski, G. R., Cass, G. R. (1991), Chemical composition of emissions from urban sources of fine organic aerosol, *Environ. Sci. Technol.*, 36(4), 744-759.

Hobbs, P.V., 2002. Clean air slots amid atmospheric pollution. *Nature* 415: 861.

Iinuma, Y., Brüggemann, E., Gnauk, T., Müller, K., Andreae, M. O., Helas, H., Parmar, R., e Herrmann, H., 2007, Source characterization of biomass burning particles: The combustion of selected European conifers, African hardwood, savanna grass, and German and Indonesian peat. *J. Geophys. Res.*, 112, D08209, doi:10.1029/2006JD007120.

Legrand, M. e Puxbaum, H. 2007. Summary of the CARBOSOL project: present and retrospective state of organic versus inorganic aerosol over Europe. *J. Geophys. Res.* 112 (D23), doi:1029/2006JD008271.

Lukács, H., et al. (2007), Seasonal trends and possible sources of brown carbon based on 2-year aerosol measurements at six sites in Europe, *J. Geophys. Res.*, 112, D23S18, doi:10.1029/2006JD008151.

McDonald, J. D., Zielinska, B., Fujita, E. M., Sagebiel, J. C., Chow, J. C. E Watson, J. G., 2000. Fine particle and gaseous emission rates from residential wood combustion. *Environ. Sci. Technol.* 34: 2080–2091.

Ministério da agricultura - <http://www.dgrf.min-agricultura.pt/ifn/downloads/mapasarcview/>
[Visitado em 24-09-2009]

Naeher, L. P., Brauer, M., Lipsett, M., Zelikoff, J. T., Simpson, C. D., Koenig, J. Q. E Smith, K. R. 2007. Woodsmoke health effects: A review, *Inhal. Toxicol.*, 19: 67-106.

NASA (National Aeronautics and Space Administration), 2009. Global Fire Monitoring. URL: <http://earthobservatory.nasa.gov/Features/GlobalFire/printall.php>

Oros, D. R., Simoneit, B. R. T. (2001a), Identification and emission factors of molecular tracers in organic aerosols from biomass burning, part 1: Temperature climate conifers. *Appl. Geochem.*, 16(13), 1513-1544.

Oros, D. R., Simoneit, B. R. T. (2001b), Identification and emission factors of molecular tracers in organic aerosols from biomass burning, part 2: Deciduous trees. *Appl. Geochem.*, 16(13), 1545-1565.

Pope, C. A., Burnett, T. R., Thurston, G. D., Thun M. J., Calle, E. E., Krewski, D. e Godleski J. J., 2004. Cardiovascular mortality and long-term exposure to particulate

air pollution - Epidemiological evidence of general pathophysiological pathways of disease. *Circulation* 109: 71-77.

Poschl, U. 2005. Atmospheric aerosols: Composition, transformation, climate and health effects. *Angew. Chem. Int. Ed.* 44: 7520-7540.

Puxbaum, H., A. Caseiro, A. Sańchez-Ochoa, A. Kasper-Giebl, M. Claeys, A. Gelencse'r, M. Legrand, S. Preunkert, and C. Pio (2007), Levoglucosan levels at background sites in Europe for assessing the impact of biomass combustion on the European aerosol background, *J. Geophys. Res.*, 112, D23S05, doi:10.1029/2006JD008114.

Randerson, J.T., van der Werf, G.R., Giglio, L., Collatz, G.J., Kasibhatla, P.S., 2006. Global Fire Emissions Database, Version 2 (GFEDv2). Data set. Available on-line [<http://daac.ornl.gov/>] from Oak Ridge National Laboratory Distributed Active Archive Center, Oak Ridge, Tennessee, U.S.A. doi:10.3334/ORNLDAAAC/834.

Rogge, W. F., Hildemann, L. M., Mazurek, M. A., Cass, G. R., Simoneit, B. R. T. (1998), Sources of fine organic aerosol: 9. Pine, oak and synthetic log combustion in residential fireplaces. *Environ. Sci. Technol.*, 32(1), 13-22.

Schauer, J. J., Fraser, M.P., Cass, G. R., Simoneit, B. R. T. (2002), Source reconciliation of atmospheric gas-phase and particle-phase pollutants during a severe photochemical smog episode. *Environ. Sci. Technol.*, 36(17), 3806-3814.

Schauer, J. J., Kleeman, M. J., Cass, G. R., Simoneit, B. R. T. (2001), Measurement of emissions from air pollution sources: 3. C-1 – C-29 organic compounds from fireplace combustion of wood. *Environ. Sci. Technol.*, 35(9), 1716-1728.

Schmidl, C., Marr, I. L., Caseiro, A., Kotianová, P., Berner, A., Bauer, H., Kasper-Giebl, A., Puxbaum, H. (2008), Chemical characterisation of fine particle emissions from wood stove combustion of common woods growing in mid-European Alpine regions. *Atmos. Environ.* 42. 126-141.

Schultz, M.G., Heil, A., Hoelzemann, J.J., Spessa, A., Thonicke, K., Goldammer, J.G., Held, A.C., Pereira, J.M.C., van het Bolscher, M., 2008. Global wildland fire emissions from 1960 to 2000. *GBC*. 22, GB2002, doi:10.1029/2007GB003031.

Shah, J., Johnson, R., Heyerdahl, E., Huntzicker, J., 1986: Caronaceous aerosols at urban and rural sites in the United States. *J. Air Poll., Control Assess.*, 36, 254-257.

- Silva, M. T.; Caetano, S.; “Concepção e projecto de um sistema para a amostragem de poluentes em sistemas domésticos de combustão de biomassa”, Projecto 2007/2008, Departamento de Ambiente e Ordenamento, Universidade de Aveiro.
- Simoneit, Bernd R. T., 2002. Biomass burning — a review of organic tracers for smoke from incomplete combustion. *Appl. Geochem.* 17, 129-162
- Simpson, D., K. E. Yttri, Z. Klimont, K. Kupiainen, A. Caseiro, A. Gelencsér, C. Pio, H. Puxbaum, and M. Legrand (2007), Modeling carbonaceous aerosol over Europe: Analysis of the CARBOSOL and EMEP EC/OC campaigns, *J. Geophys. Res.*, 112, D23S14, doi:10.1029/2006JD008158.
- Solid biofuels - Methods for determination of moisture content - Oven dry method - Part 1: Total moisture - Reference method - CEN/TS 14774-1:2004
- Sousa, S., 2007. Plano de Melhoria da Qualidade do Ar da Região Norte.3414 Departamento de Ambiente e Ordenamento. Universidade de Aveiro. Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para obtenção do grau de Mestre em Engenharia do Ambiente.
- Szidat, S., Jenk, T. M., Gaggeler, H. W., Synal, H. A., Fisseha, R., Bartensperger, U., Kalberer, M., Samburova, V., Reimann, S., Kasper-Giebl, A., e Hajdas, I. 2004 Radiocarbon (^{14}C)-deduced biogenic and anthropogenic contributions to organic carbon (OC) of urban aerosols from Zürich, Switzerland. *Atmos. Environ.* 38: 4035-4044.
- Van der Werf, G. R., Randerson, J.T., Collatz, G.J., Giglio, L., Kasibhatla, P.S., Avelino, A., Olsen, S.C., Kasischke, E.S., 2004. Continental-scale partitioning of fire emissions during the 1997-2001 El Niño / La Niña period. *Science* 303, 73-76.
- Wolff, G., Countess, R., Grolicki P., Cadle, S., Countess, R., 1982: Particulate carbon at various locations in the United States In: Particulate carbon: Atmospheric life cycle Edited y Wolff T& Klimisch L, 297-314, Plenum Press, New York.